Geschlossen am 5. November 1915.

1915. [redacted] 18 u. 19.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 92.

SECHSTES UND SIEBENTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXIII. R. von Walther und W. Grieshammer: Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen Diazoaminoverbindungen. (Über Arylazodicyandiamide.) 209

CXIV. E. von Meyer: Über Abkömmlinge des o-Aminophenols und α-Amino-β-naphtols 255

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

138. August Darapsky und Hans Spannagel: Versuche zur Darstellung aliphatischer Aminohydrazine 272

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Georg Westphal

Celle (Hannover)

Mechanisches Institut

(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte

für

wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen

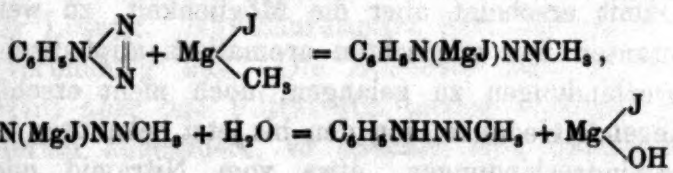
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXIII. Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen Diazoaminoverbindungen. (Über Arylazodicyandiamide);

von

R. von Walther und W. Grieshammer.

Die Versuche der Umsetzung von Diazoniumsalzen mit aliphatischen Aminen reichen teilweise schon ziemlich weit zurück und erstrecken sich darauf, Benzylamin und Analoga, andererseits sekundäre aliphatische Basen als Komponenten zu benutzen.[1]) Aus primären aliphatischen Aminen (Methylamin usw.) konnten nur Bisdiazoaminoverbindungen erhalten werden. Die gewöhnlichen primären Amine mit Diazoniumsalzen umzusetzen unter Erzielung von reinen Diazoaminoverbindungen, gelang erst später Dimroth[2]), nachdem er die Existenz dieser Verbindungen durch eine von dem normalen Gang abweichende sehr interessante Reaktion festgelegt hatte. Hierdurch wurde die Kenntnis dieser Verbindungen, die bis dahin nur eine beschränkte gewesen war, stark erweitert. Dimroth[3]) versuchte, Arylazide vom Typus des Diazobenzolimids mit Magnesiumhalogenalkylen umzusetzen. Er erhielt nach folgendem Reaktionsschema Diazoaminoverbindungen:



$$C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. + Mg\left\langle\begin{matrix}J\\ CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_5N(MgJ)NNCH_3\,,$$

$$C_6H_5N(MgJ)NNCH_3 + H_2O = C_6H_5NHNNCH_3 + Mg\left\langle\begin{matrix}J\\ OH\end{matrix}\right. .$$

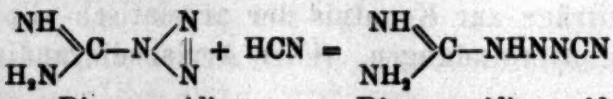
---

[1]) Baeyer u. Jäger, Ber. 8, 148; Wallach, Ann. Chem. 235 233; Goldschmidt u. Holm, Ber. 21, 1016; Goldschmidt u. Badl, Ber. 22, 928; Kröber, Ber. 23, 1028, 1032; Heussler, Ann. Chem. 260, 249.

[2]) Ber. 38, 2328.

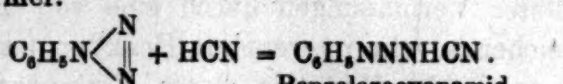
[3]) Ber. 36, 909; 38, 670; 39, 3905, 40, 2376.

Kompliziertere gemischte aliphatische Diazoaminoverbindungen sind durch die schönen Arbeiten von Thiele[1]) über das sogenannte Diazoguanidin und auch von Hantzsch und Vagt[2]) bei ihren Arbeiten über das gleiche Thema gewonnen worden. Thiele und Osborne wiesen nach, daß das Diazoguanidinnitrat sich in wäßriger Lösung mit Cyankalium in das sogenannte Diazoguanidincyanid umsetzt:



sogen. Diazoguanidin, Carbamidimidazid — Diazoguanidincyanid

Hantzsch und Vagt übertrugen die Reaktion auf das Carbaminsäureazid und erhielten so das Diazoharnstoffcyanid. Diese Verbindungen müssen als eigentliche fette Diazoaminoverbindungen angesprochen werden. Die durch diese beiden Arbeiten festgelegte Umsetzungsfähigkeit des Ringes der Stickstoffwasserstoffsäure mit Blausäure hat dann weiter die Anregung gegeben, daß auch Diazobenzolimid auf sein Verhalten gegen Blausäure untersucht worden ist. Es gelang Wolf und Lindenhayn[3]) der Nachweis, daß in derselben Weise die Reaktion mit diesem Körper eintritt. Die Reaktion verläuft nach der Formel:



Benzolazocyanamid oder Phenylcyantriazen

So entstehen also voraussichtlich ganz allgemein nach dieser Art der Umsetzung Cyanverbindungen, die man als gemischte Diazoaminoverbindungen bezeichnen kann.

Damit erscheint aber die Möglichkeit, zu weiteren Repräsentanten der gemischten aromatisch-aliphatischen Diazoamidoverbindungen zu gelangen, noch nicht erschöpft. Der naheliegende Gedanke, von den bis jetzt bekannten beständigen Diazoaminoverbindungen, etwa vom Nitramid oder Diazourethan, auszugehen und diese mit Aminen zu kuppeln, ist schon dadurch erledigt, daß Hantzsch ihre Unfähigkeit zu kuppeln nachgewiesen hat. Daß das Diazoguanidinnitrat diese

---

[1]) Ann. Chem. 270, 1; 305, 64.
[2]) Ann. Chem. 314, 340. [3]) Ber. 37, 2374.

Fähigkeit nicht besitzt, ist zu verstehen, nachdem Hantzsch bewiesen hat, daß es kein Diazosalz, sondern ein Salz des Carbamidimidazids ist. Die erwähnte Umsetzungsfähigkeit mit Blausäure beruht auf dem spezifischen Verhalten des in der Verbindung enthaltenen Azidringes. Hiernach war es also unmöglich, Verbindungen mit der Atomgruppe N=N—NH aus solchen Ausgangsmaterialien und Aminen zu gewinnen.

Um so interessanter war die Frage, ob nicht die gleiche Gruppe sich auch dadurch einführen ließe, daß man reine Diazosalze z. B. auf Guanidin und ähnliche Verbindungen zur Einwirkung bringt. Dieser an sich so nahe liegende Versuch ist bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

An sich war eine Umsetzung zwischen Guanidin und z. B. Diazobenzol zu erwarten, wissen wir doch, daß auch Ammoniak sich mit Diazobenzol, wenn euch verwickelt, umsetzt. Es liegt nun der Fall vor, daß tatsächlich die einfacheren aromatischen Diazosalze sich mit Guanidin ganz normal kuppeln lassen unter Erzielung brauchbarer, beständiger Verbindungen. (Diese Versuche sind im hiesigen Institut ausgeführt, aber noch nicht publiziert worden.) Es ist anzunehmen, daß auch derivierte Guanidinverbindungen geeigneter Art sich ähnlich verhalten werden. Ebenso interessant ist sicher die Frage, wie sich Dicyandiamid und seine Abkömmlinge gegen Diazoverbindungen verhalten werden. Während wir im Guanidin einen stark basischen Körper haben, sind die letztgenannten Verbindungen saurer Natur, weshalb ein abweichender Reaktionsverlauf im Bereich der Möglichkeit lag. Der Versuch entschied dahin, daß sie normale Diazoverbindungen ergeben.

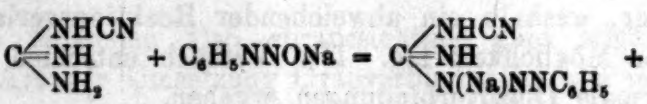
Das Dicyandiamid kuppelt mit aromatischem Diazotat in alkalischer Lösung. Auf Säurezusatz fällt die unlösliche Diazoaminoverbindung aus. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig. Wird aber das Filtrat von neuem alkalisch gemacht und wiederum angesäuert, so entsteht eine frische Fällung, und den gleichen Vorgang kann man mit ähnlichem Erfolg öfters wiederholen, doch werden die Ausscheidungen von Ausfällung zu Ausfällung geringer. Zur Erklärung dieses Umstandes könnte man daran denken, daß die zur Ausfällung zugesetzte Mineralsäure spaltend wirkt, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. Dem steht entgegen, daß die Verhältnisse

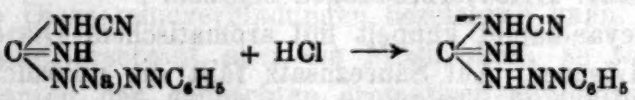
beim Ausfällen mit der schwach dissoziierten Essigsäure ganz analoge sind. Außerdem ist aus der wäßrigen Lösung des rein dargestellten Natriumsalzes des Kuppelungsproduktes durch Zusatz von Säure wieder die ganze Menge der freien Verbindung zurückzugewinnen. Erst beim Kochen der wäßrigen Suspension der freien Verbindung findet schnelle Zerlegung statt in Dicyandiamid unter gleichzeitigem Zerfall des aromatischen Kuppelungsteiles. Die Möglichkeit, daß eine partielle Isomerisation des Benzoldiazotats zu dem nicht kuppelungsfähigen Antidiazotat in der alkalischen Lösung eintritt, ist wenig wahrscheinlich, da dies erst in stark alkalischer Lösung stattfindet. Es müßte sich dann das gleiche zeigen bei allen Kuppelungen mit Benzoldiazotat. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt die Praxis.

Vielleicht bildet der Umstand, daß das Dicyandiamid in alkalischer Lösung partiell in ein Dinatriumsalz übergeht, welches möglicherweise das kuppelungsfähige Produkt ist, die Erklärung.

Ein mit dem m-Toluidinkörper ausgeführter Versuch, durch Verlängerung der Einwirkungszeit eine höherprozentige Ausbeute zu erzielen, schlug fehl. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat also keinen so großen Einfluß, daß damit die unvollständige Kuppelung erklärt werden könnte.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:





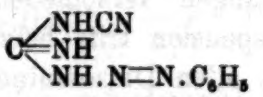
Das amphotere Cyanamid kuppelt in derselben Weise wie das Dicyandiamid. Das basische Dicyandiamidin kuppelt ebenfalls in alkalischer Lösung.

Die Diazoaminoverbindungen des Dicyandiamids besitzen, wie viele aromatische und aliphatische Diazoaminoverbindungen, sauren Charakter.[1]) Sie addieren jedoch ebenso wie Diazoaminobenzol Chlorwasserstoff. Die freien Verbindungen

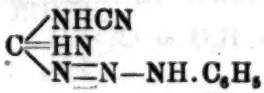
[1]) Dimroth, Ber. 39, 3905.

geben beim Kochen mit Wasser reichliche Mengen Dicyandiamid und Schmieren, die aus dem aromatischen Anteil hervorgehen. Phenole lassen sich entweder gar nicht oder nur in geringer Menge nachweisen, wobei jedoch der Anthranilsäurekörper eine Ausnahme macht, da reichlich Salicylsäure entsteht. Aromatisches Amin konnte nie nachgewiesen werden.

Wegen des Auftretens des Dicyandiamids und wegen des Fehlens von Aminen bei der Spaltung wird man die Konstitution der Kuppelungsprodukte als Benzolazodicyandiamid von der Formel:



annehmen können. Die andere Möglichkeit,



würde Cyanharnstoff und Anilin ergeben müssen. Wegen der Einseitigkeit der Spaltung ist auch eine Phasotropie ausgeschlossen.

Der Wasserstoff der Diazoaminogruppe läßt sich durch Metall sowie durch positive Gruppen wie Methyl und Benzyl ersetzen.

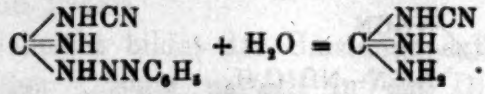
Beim Kochen der Methylverbindung des p-Toluolazodicyandiamids mit verdünnter Schwefelsäure entstehen als Zersetzungsprodukte Kresol und Monomethyltoluidin, die einwandfrei nachgewiesen werden konnten. Kresol trat in relativ geringer Menge auf. Dieses Resultat ist am einfachsten dahin zu deuten, daß bei der Methylierung das Methyl vornehmlich an das Stickstoffatom des aromatischen Restes tritt, daß zu gleicher Zeit aber auch ein isomeres Methylderivat in geringer Menge entsteht, und ferner, daß beide durch die Krystallisation nicht vollkommen getrennt werden konnten. Es wurden allerdings nur das aromatische Amin und Phenol isoliert.

Die Benzolazodicyandiamide sind im übrigen nicht besonders reaktionsfähig. Es liegt dies mit an der Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, sowie an der Neigung, beim Erwärmen zu zerfallen. So läßt sich die Diazogruppe durch Hydrosulfit, Zinnchlorür, sowie Zink und Natronlauge nicht reduzieren. Eine Umsetzung der Iminogruppe mit Kohlen-

oxychlorid, Benzoylchlorid, Formaldehyd, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, salpetriger Säure, Phenylsenföl und Carbanil läßt sich nicht erzielen. Die Cyangruppe reagiert mit Schwefelammon bzw. Schwefelwasserstoff nicht.

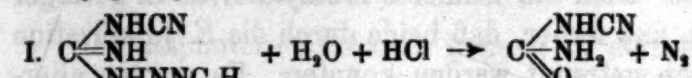
Zwar läßt sich eine Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zink erreichen, aber sie führt zur vollen Spaltung. Es wurde nur das aromatische Amin erhalten. Ein Aminodicyandiamid, welches erhofft wurde, konnte nicht isoliert werden.

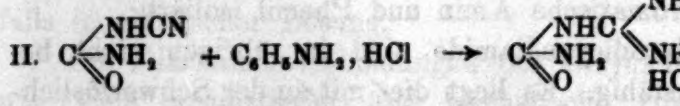
Die Spaltung der Benzolazodicyandiamide verläuft unter verschiedenen Bedingungen verschieden. In wäßriger oder schwach saurer Suspension tritt beim Erhitzen, wie schon oben beschrieben, die allen Diazoaminokörpern eigentümliche Spaltung in Stickstoff, Amin und Phenol bzw. Schmieren ein.



Anders verläuft die Reaktion, wenn man in wäßriger, oder meist vorteilhafter in alkoholischer Suspension, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt ist, oder in die Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird, arbeitet. Bei dieser interessanten Reaktion entsteht unter Stickstoffaustritt ein Phenylguanylharnstoff.

Um den Konstitutionsbeweis zu liefern, sowie um den Verlauf dieser eigenartigen Reaktion näher kennen zu lernen, wurden verschiedene Versuche unternommen, um auf anderem Wege zu demselben Körper zu gelangen. Die erste Annahme über den Verlauf der erwähnten Spaltung war die, daß neben Cyanharnstoff Anilin[1]) entstanden war, und daß das Anilin sich dann an die vorhandene Cyangruppe anlagert, wobei ein Phenylguanylharnstoff entstehen müßte:



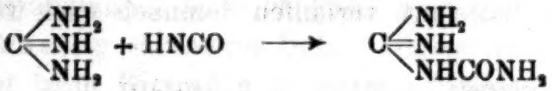


Zu einem solchen Körper müßte man gelangen bei der Addition von salzsaurem Anilin an Cyanharnstoff. Da in der-

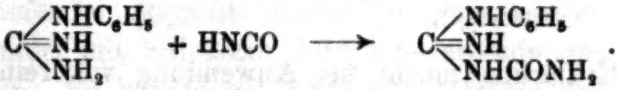
[1]) Eine Bildung von Anilin war allerdings bei keinem unserer Spaltungsversuche beobachtet worden.

selben Richtung schon die Addition von Chlorammon an Cyanharnstoff, und zwar unter Benutzung von Cyanharnstoffsilber, wobei Dicyandiamidin entsteht, mit Erfolg durchgeführt worden ist[1]), so konnte auch die Addition von salzsaurem Anilin als möglich angesehen werden. Der angestellte Versuch ergab Phenylharnstoff und einen nicht näher untersuchten Körper.

Wie Bamberger[2]) gezeigt hat, bildet sich aus Kaliumcyanat und salzsaurem Guanidin beim trockenen Erhitzen Guanylharnstoff:



Auf diese Reaktion gründet sich der zweite Versuch zur Synthese. Phenylguanidinnitrat sollte mit Kaliumcyanat umgesetzt werden:

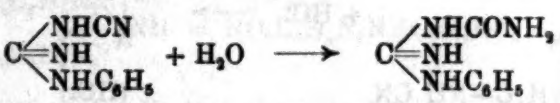


Es wurde jedoch nicht die erwartete Harnstoffverbindung, sondern kohlensaures Phenylguanidin bzw. ein bei 290° noch nicht schmelzender Körper erhalten. Nun wurde versucht, aus Phenylguanylguanidin einen Ammoniakrest zu eliminieren:

Phenylguanylharnstoff

Um dies zu erreichen, wurde mit Wasser im Einschlußrohr erhitzt. Es wurden Körper erhalten, die bei 290° noch nicht schmelzen. Die Einwirkung von salpetriger Säure gibt Schmieren, während durch Kochen mit Barythydrat Phenylharnstoff entsteht.

Schließlich führte die Verseifung des von Wheeler[3]) zuerst dargestellten Phenylcyanguanidins mittels alkoholischer oder wäßriger Salzsäure zum Ziele:



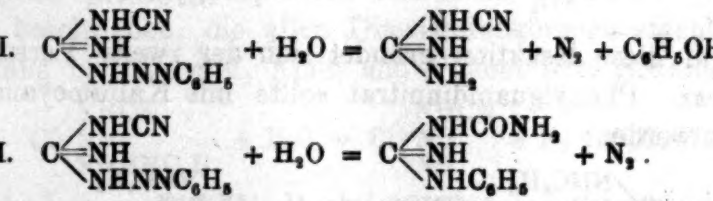
---

[1]) Emich, Monatsh. 10, 343. [2]) Ber. 20, 69.
[3]) Chem. Centr. 1903, II, S. 662.

Der entstehende Phenylguanylharnstoff ist identisch mit dem Körper, der bei der Alkoholsalzsäurespaltung des Benzolazodicyandiamids entsteht. Demnach verläuft diese in folgender Weise:

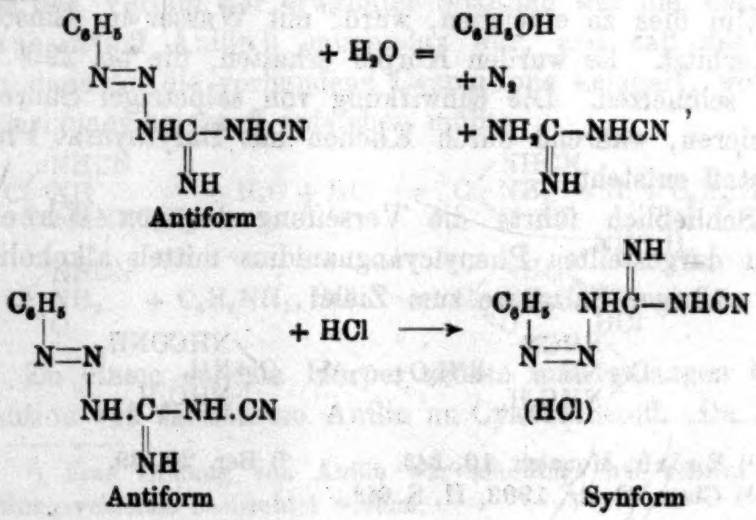
Damit ist die Struktur des Spaltungsproduktes erwiesen.

Die beiden Spaltungen mit verdünnter (I) bzw. konzentrierterer (II) Salzsäure verlaufen demnach nach verschiedenen Richtungen:

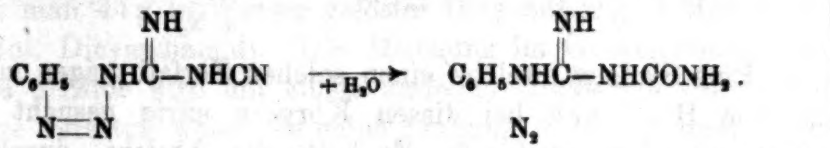


Die Erklärung macht bei Anwendung von rein strukturchemischen Gesichtspunkten Schwierigkeiten. Zieht man die Anschauungen von Hantzsch über die Stereochemie der Diazokörper heran, so kann man sich dadurch schon eher eine Erklärung schaffen.

Man wird dann sagen können, daß der erste Fall die Zerlegung des stabilen Antikörpers vorstellt, während der zweite Fall darauf hinausläuft, daß durch die Mitwirkung der Salzsäure ein Additionsprodukt entsteht, welches der Synform entspricht:



Dieses liefert uns dann bei der Zersetzung das Phenylcyanguanidin, welches sekundär unter Verseifung des Nitrils zum Säureamid in den Phenylguanylharnstoff übergeht:



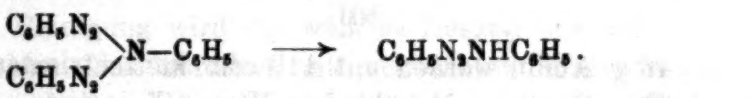
Tatsächlich erhält man auch in ätherischer Suspension des Benzolazodicyandiamids beim Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ein salzsaures Salz. Dieses ist sehr empfindlich und gibt beim Eintragen in warmes Wasser unter Stickstoff- und Chlorwasserstoffabgabe Phenylcyanguanidin.

Auf diesem Wege wurden verschiedene Arylcyanguanidine aus den entsprechenden Benzolazodicyandiamiden dargestellt. Mit zunehmender Azidität scheint die Fähigkeit der Arylazodicyandiamide, mit Salzsäure Additionsverbindungen zu geben, abzunehmen. So konnte mit p-Brombenzolazodicyandiamid das entsprechende Cyanguanidin nur in Spuren erhalten werden. Mit der o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids (aus Anthranilsäure) schlugen die Versuche überhaupt fehl.

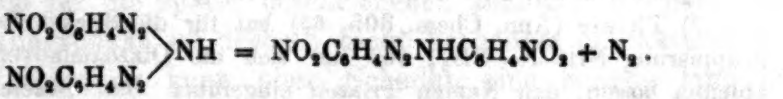
Unter den bis jetzt dargestellten Diazoaminoverbindungen ist unseres Wissens kein Fall bekannt, der eine Analogie zur Zersetzung nach Gleichung II vorstellt.[1]) Würden die Diazo-

---

[1]) Es drängt sich jedoch ein Vergleich auf mit dem Bisdiazoaminobenzol von Griess (Ann. Chem. **137**, 81) und dem Bisdiazobenzolanilid, welches mit alkoholischem Ammoniak in Diazoaminobenzol zerfällt:



Bucherer und Wolff (Ber. **42**, 885) haben bei der Behandlung von Bisparanitrodiazoaminobenzol mit Ammoniumacetat einen ähnlichen Zerfall bekommen:



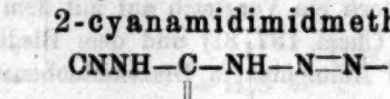
Anschauungen über den Verlauf dieses Zerfalls der genannten Bisdiazoaminoverbindungen haben sowohl Bamberger (Ber. **27**, 2600) wie auch Bucherer und Wolff (Ber. **42**, 885) niedergelegt.

aminobenzole in gleicher Weise zerfallen, so müßten dabei unter Stickstoffverlust Diphenylamine hervorgehen:

Eine Synform, welche einen solchen Zerfall zeigen müßte, ist von Hantzsch bei diesen Körpern eifrig gesucht aber nicht gefunden worden.[1]) Er hatte die Absicht, durch das Auffinden eines konkreten Repräsentanten der Synreihe ein Beweisstück für seine stereochemischen Theorien zu bekommen. Bei den von uns studierten Benzolazodicyandiamiden liegt demnach ein solcher Fall vor. Wenn auch die Ähnlichkeit in der strukturellen Zusammensetzung keine volle ist, so dürfte sie doch genügend groß sein, um hier eine Parallele ziehen zu können.

Aber etwas absolut Beweiskräftiges hat diese Ansicht über die interessante, verschiedenartige Zerfallsreaktion des Benzolazodicyandiamidkörpers doch nicht. Das würde erst erreicht, wenn es gelungen wäre, die Synform als solche einwandfrei zu isolieren. Dies ist leider nicht gelungen. Selbst beim Zerlegen des aus der Äthersuspension gewonnenen salzsauren Salzes in starker Kälte mit Wasser, auch unter Mitbenutzung von Natriumacetat, trat rasch Zersetzung in Phenylcyanguanidin ein.

Benzolazodicyandiamid oder 1-Phenyltriazen-2-cyanamidimidmethan[2]),

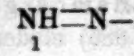


46 g Anilin werden mit 110 ccm konzentrierter Salzsäure und 36 g Nitrit in der üblichen Weise diazotiert. Jodkaliumstärkepapier muß kräftig reagieren, da sonst bei Alkalizusatz

---

[1]) Hantzsch, Ber. 27, 1857; Bamberger, Ber. 27, 2596.

[2]) Thiele (Ann. Chem. 305, 65) hat für die Stickstoffwasserstoffgruppierung $NH{=}N{-}NH_2$, von der sich die Diazoaminoverbindungen ableiten lassen, den Namen Triazen eingeführt. Zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten benutzen Wolf und Lindenhayn (Ber. 37, 2375) die Zahlenfolge



Diazoaminobenzol ausfällt.[1]) Eine Probe mit Natronlauge versetzt, muß längere Zeit klar bleiben.

Zu der durch eingeworfene Eisstücke gekühlten Lösung gibt man 44 g in Wasser gelöstes Dicyandiamid (1 Mol. Anilin: 1 Mol. Dicyandiamid). Die Mischung im Gesamtvolumen von etwa 3 Liter wird mit einem geringen Überschuß von Natronlauge versetzt, wobei die gelbe Färbung in Rot übergeht. Hat man nicht genügend verdünnt, so fällt leicht Diazoaminobenzol beim Alkalischmachen aus. Ein Zusatz von Natriumacetat vor dem nun folgenden Ansäuern hat keinen besonderen Vorteil. Noch ehe eine erhebliche Trübung auftritt, d. h. nach etwa $^1/_2$—1 Minute (Reagenzglasprobe), wird mit verdünnter Salzsäure die bei der Kuppelung entstandene Diazoaminoverbindung ausgefällt und dann abgesaugt. Es zeigt sich, daß nur ein Teil der Komponenten in Reaktion getreten ist. Durch etwa 5—6 mal wiederholtes Alkalischmachen und nachfolgendes Ansäuern und Absaugen erhält man etwa 70 g Rohprodukt. Ob man nun eine halbe oder eine Minute mit dem Ansäuern wartet, hat auf die Menge der Ausfällung keinen erheblichen Einfluß. Säuert man dagegen sofort nach dem Alkalischmachen an, so erhält man, besonders bei Reagenzglasversuchen, häufig keine Fällung. Bei längerem Stehenlassen des alkalischen Ansatzes scheiden sich Diazoaminobenzol und Schmieren ab. Letztere entstehen besonders beim Erwärmen, neben Stickstoffentwicklung. Nimmt man einen Überschuß von Benzoldiazoniumchlorid, so tritt die Trübung und Zersetzung rascher ein, während umgekehrt bei einem Überschuß von Dicyandiamid die Lösung länger klar bleibt.

Zur Reinigung wird die wäßrige Lösung des weiter unten beschriebenen Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der so gereinigte Körper zersetzt sich unter Verpuffung bei 112°. Die Dauer des Erhitzens kurz unterhalb der Temperatur des Zersetzungspunktes hat auf diesen selbst Einfluß. Dasselbe gilt auch für die später beschriebenen analogen Körper. Der Zersetzungspunkt ist deshalb nicht besonders charakteristisch. Die Verbindung kann ohne Schaden eine Stunde lang auf 80°—90° erhitzt werden. Sie ist sehr leicht löslich in Alkalien,

[1]) Dimroth, Ber. 38, 2328.

Ammoniak und Pyridin, mit welchem man ein in Pyridin leicht lösliches, gelbliches Pyridinsalz erhält. Sie ist löslich in warmem, absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in gewöhnlichem, wasserhaltigem Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, und unlöslich in Wasser und absolutem Äther. Mit Wasser kann man die Verbindung aus der alkoholischen Lösung fällen. Aus Alkohol kann umkrystallisiert werden, jedoch darf man nur auf 60° erwärmen, da sonst Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung eintritt. Der Zersetzungspunkt der zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Substanz liegt bei 123°. Die Verbindung krystallisiert in Prismen. Sie ist reib- und stoßbeständig, verpufft mit konzentrierter Schwefelsäure und zersetzt sich langsam mit kalter konzentrierter Salz- und Salpetersäure.

Beim Kochen mit Wasser entweicht Stickstoff, und es entstehen phenolartig riechende, braune, schmierige Zersetzungsprodukte. Die trübe Flüssigkeit, die durch kolloidal gelöste Schmieren braun gefärbt ist, wird von den abgeschiedenen Schmieren abfiltriert. Im Filtrat wird mit Silbernitrat Dicyandiamid in großer Menge nachgewiesen. Dagegen läßt sich Phenol in einem abdestillierten Anteil nur unsicher durch Geruch und Eisenchloridreaktion nachweisen.

Wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man ein Destillat, in dem deutlich Phenol neben Dicyandiamid nachweisbar ist. Die Menge des Phenols ist sehr gering, denn die Eisenchloridreaktion ist schwach. Anilin ist im Destillat der alkalisch gemachten Flüssigkeit weder bei neutraler noch bei saurer Spaltung nachzuweisen.

Bei saurer Spaltung, unter Anwendung von etwa 15proz. Salzsäure, entsteht, wie erwähnt und wie später ausführlich besprochen werden soll, ein Salz des Phenylguanylharnstoffs.

Bei der Spaltung des p-Toluol- sowie p-Chlorbenzolazodicyandiamids mit Wasser konnte ein Phenol nicht nachgewiesen werden. Dicyandiamid entsteht auch hier reichlich. Der aromatische Anteil bildet offenbar die Schmieren, die jedoch nicht näher untersucht werden konnten. Der Anthranilsäurekörper zerfällt dagegen glatt in Salicylsäure und Dicyandiamid.

Nach diesen Versuchen ist man wohl berechtigt, für den

gefundenen Körper die Konstitution als Benzolazodicyandiamid von der Formel

$$CNNHCNHNNC_6H_5$$
$$\|$$
$$NH$$

anzunehmen.

0,0947 g gaben 0,1767 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.
0,0938 g gaben 34,5 ccm N bei 11° und 765 mm.

$C_8H_8N_6$. Gef. C (51,06) −0,18; H (4,26) +0,23; N (44,68) −0,18%.

Das Studium des chemischen Verhaltens der freien Verbindung macht wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit einige Schwierigkeiten. Chemische Umsetzungen konnten erwartet werden auf Grund der Anwesenheit der Cyan-, der Amido- und der Diazoamidogruppe.

Leitet man in die ammoniakalische Lösung der Verbindung mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff und läßt dann einige Tage stehen, so scheidet sich wieder die unveränderte Verbindung in Krystallen ab. Eine Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die Cyangruppe des Dicyandiamids selbst geht übrigens auch schwer vonstatten. Sie tritt erst, wie Bamberger[1]) gezeigt hat, nach mehrtägiger Behandlung bei 70° ein, und bei gewöhnlicher Temperatur bleibt auch nach zwei Monaten der weitaus größte Teil des Dicyandiamids unverändert.

Erhitzt man die freie Verbindung mit Formaldehyd, so krystallisiert beim Abkühlen die freie Verbindung in geringer Menge wieder aus. Bei Gegenwart von Alkohol tritt Verharzung ein. Schwefelkohlenstoff mit der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes einige Tage lang stehen gelassen, setzt sich nicht um. Kohlenoxychlorid fällt die unveränderte Verbindung aus der Lösung des Natriumsalzes aus. Phenylsenföl sowie Karbanil der Äthersuspension der freien Verbindung zugesetzt, reagieren nicht. Mit Essigsäureanhydrid sowie mit Benzoylchlorid erhält man in alkalischer und in Pyridinlösung Zersetzung unter Schmierenbildung. Eine Eisessiglösung der freien Verbindung mit Nitrit versetzt und am nächsten Tage, nachdem neutralisiert ist, ausgeäthert, ergibt als Eindunstrückstand Schmieren. Die Diazogruppe läßt sich weder mit Hydro-

[1]) Ber. 16, 1460.

sulfit oder Zinnchlorür, noch mit Zink und verdünnter Salzsäure reduzieren.

Die Einwirkung alkoholischer und ätherischer Salzsäure ergibt interessante Zersetzungsprodukte, die später zusammenhängend besprochen werden sollen. Die freie Verbindung mit 10prozent. Natronlauge versetzt, gibt einen Krystallbrei des Natriumsalzes, der abgesaugt in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich ist. Es wird deshalb am besten zur Darstellung Natriumäthylat benutzt.

7 g Natrium werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und dann 50 g feingepulverte, freie Vebindung eingetragen, wobei sich das Natriumsalz bildet. Der Brei wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Natriumsalz wird aus etwa $^3/_4$ Liter Alkohol umkrystallisiert. Um größere Verluste zu vermeiden, wird die Mutterlauge wiederholt zum Lösen benutzt. Ausbeute: 25 g. Gelbe Nadeln. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen ein Teil unreines Natriumsalz zurückgewonnen werden.

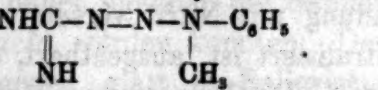
Das Natriumsalz ist beim Erhitzen bedeutend beständiger als die freie Verbindung. Chlorammon fällt ebenso wie eine Säure aus der wäßrigen Lösung die freie Verbindung. Säure fällt die freie Verbindung vollständig aus.

0,0909 g gaben 0,0299 g Na_2SO_4.

$C_8H_7N_6Na$. Gef. Na (10,95) —0,27 %.

Ein Ammonsalz entsteht beim Eintragen der freien Verbindung in alkoholische Ammoniaklösung. In Alkohol ist es leicht löslich. Es ist daraus in Prismen zu erhalten. In Wasser dagegen dissoziiert das Salz teilweise. Das Silbersalz wird aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen verpufft, jedoch schwächer als die freie Verbindung. Bleisalz: gelb. Kobaltosalz: blaurot. Ferrisalz: gelb. Ferrosalz: rostbraun, an der Luft gelbbraun werdend.

2-Phenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



2 g Natriumsalz werden mit 2 g Jodmethyl und 100 ccm Alkohol 2 Stunden lang erwärmt. Die Lösung wird dann mit

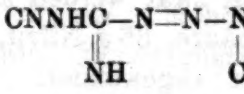
Wasser versetzt und die ausfallende Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man gelbe Nadeln erhält. Die Verbindung läßt sich einfacher durch Schütteln der alkalisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat herstellen, wie es bei dem aus diazotiertem p-Toluidin erhaltenen Körper beschrieben wird. Bei diesem Körper wurde auch die Konstitution durch Spaltung untersucht.

Zersetzungspunkt 167°—168°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, Natronlauge und Eisessig.

0,0875 g gaben 31,1 ccm N bei 16° und 755 mm.

$C_9H_{10}N_6$. Gef. N (41,58) +0,13%.

2-Phenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

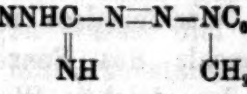


Durch einstündiges Erhitzen der Natriumverbindung mit der berechneten Menge Benzylchlorid und wenig Alkohol erhält man eine mittelmäßige Ausbeute der Benzylverbindung. Schneller kann man in Pyidinlösung arbeiten, jedoch ist das Produkt weniger rein. 1 g Natriumsalz wird mit 10 ccm Pyridin und 1 ccm Benzylchlorid versetzt und angewärmt. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der durch Wasserzusatz die durch Verunreinigungen rotgefärbte Benzylverbindung ausgefällt wird. Sie wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose, verfiltzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 165°—166°.

0,1025 g gaben 0,2425 g CO_2 und 0,0479 g H_2O.
0,0829 g gaben 21,4 ccm N bei 15° und 753 mm.

$C_{16}H_{14}N_6$. Gef. C (64,72) —0,19; H (5,05) +0,18; N (30,23) +0,09%.

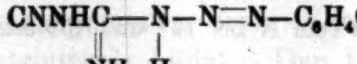
2-Phenyl-2-paranitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



6 g Natriumsalz in alkoholischer Lösung und 6 g p-Nitrobenzylchlorid werden 1 Stunde lang erhitzt. Die auskrystalli-

sierende Verbindung wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Essigester gewaschen. Durch Lösen in Essigester und teilweises Eindunsten wird zweimal umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Zersetzungspunkte 162°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser.

p-Toluolazodicyandiamid oder 1-p-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan,



Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie bei dem Benzolazodicyandiamid, und zwar werden auf 53 g p-Toluidin, 110 ccm konzentrierte Salzsäure, 36 g Nitrit, 44 g Dicyandiamid und etwa 3 Liter Wasser angewendet. Die Fällung wird fünfmal wiederholt. Durch Zugabe von Eis wird die Flüssigkeit stets kalt gehalten. Die Ausbeute beträgt 90 g. Die Reinigung erfolgt wieder über das Natriumsalz. Von 133° an beginnt langsame Zersetzung unter Sinterung und Dunkelfärbung. Aus Alkohol erhält man gelbe Rhomben. Sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol.

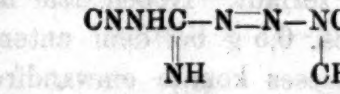
0,1034 g gaben 36,7 ccm N bei 19° und 757 mm.

$C_9H_{10}N_6$. Gef. N (41,58) —0,25%.

Um das Natriumsalz darzustellen, werden 7 g Natrium in 200 ccm Alkohol gelöst und in die Lösung 50 g freie Verbindung eingetragen. Das Salz scheidet sich sofort ab. Es wird abgesaugt und mit Ligroin ausgewaschen. Zur Reinigung wird aus 200 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Mutterlauge wiederholt benutzt wird. Die Ausbeute beträgt 30 g. Gelbe Nadeln. Durch Eindampfen können aus der Mutterlauge noch 20 g gewonnen werden.

Die Löslichkeit des Natriumsalzes in Alkohol ist hier größer als beim Natriumsalz des Benzolazokörpers. Das Kaliumsalz läßt sich in der gleichen Weise darstellen.

2-p-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



20 g freie Verbindung werden in 300 ccm Wasser und 80 ccm Natronlauge gelöst. Dann wird mit etwa 2 g Dimethylsulfat geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Methylverbindung ab. Da diese erste Fällung gewöhnlich unrein ist, wird sie gesondert abgesaugt. Nun wird abwechselnd Dimethylsulfat zugegeben, geschüttelt und abgesaugt, bis man keine Fällung mehr erhält. Die Lösung muß stets Alkali im Überschuß enthalten. Die Methylverbindung wird erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und schließlich zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol. Läßt sich aus Alkohol sowie 90prozent. Essigsäure umkrystallisieren. Zersetzungspunkt: 155°—158°. Gelbe Nadeln.

0,0891 g gaben 0,1840 g CO_2 und 0,0341 g H_2O.
0,0968 g gaben 32,2 ccm N bei 14° und 755 mm.

$C_{10}H_{11}N_5$. Gef. C (56,34) —0,02; H (4,22) +0,06; N (39,44) —0,13 %.

Diazostickstoff nach Mehner[1]): 0,3541 g gaben 39,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,55	12,82 % .

Säurespaltung der Methylverbindung.

Wie schon erwähnt, ergibt die Spaltung des Benzolazodicyandiamids mit Wasser Dicyandiamid und Phenol bzw. Schmieren. Anilin konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselbe Spaltung tritt mit verdünnten Säuren ein. (Mit konzentrierteren Säuren verläuft die Spaltung in anderer Richtung, wie später beschrieben wird.) Diese Befunde sind eindeutig, da sich die gleichen Verhältnisse auch bei den analogen Körpern wiederholen. Es war nun interessant zu prüfen, wie sich die alkylierten Diazoaminoverbindungen gegen verdünnte Säuren verhalten würden. Gegen Wasser und verdünnte Säuren sind sie beständiger als die Muttersubstanzen. Der Zerfall ergibt als Spaltungsprodukt alkyliertes Anilin, hier also Methyl-p-Toluidin

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 304.

und die andere Hälfte Dicyandiamid, welches bei dem längeren Kochen mit Säure weiter zerfällt. Neben dem Methyltoluidin trat in geringer Menge, ca. 0,5 g bei dem unten angeführten Ansatz, p-Kresol auf. Dieses konnte einwandfrei durch den Geruch, durch die Eisenchloridreaktion und durch die Gewinnung der Benzoylverbindung vom Schmp. 71° nachgewiesen werden. Die Interpretation dieses Befundes kann nur dahin lauten, daß bei der Methylierung des Benzolazokörpers die Methylgruppe an das Stickstoffatom des aromatischen Amins tritt[1]), daß aber andererseits sich in kleiner Menge ein Isomeres bildet, welches bei der Reinigung nicht entfernt werden konnte, aber natürlich keinen Einfluß auf das Analysenresultat hatte. Der Ausfall der Alkylierung ist kein Beweis für den Sitz des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffatoms.

7 g der Methylyerbindung werden 3 Stunden lang am Rückflußkühler mit 400 ccm 3prozent. Schwefelsäure erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Dann werden 200 ccm abdestilliert, das Destillat ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der Eindunstrückstand, ein Öl, löslich in Natronlauge und daraus fällbar mit Salzsäure, riecht deutlich nach Kresol und gibt die Eisenchloridreaktion auf Phenole. Gibt man zu der nunmehr Kresol nicht mehr enthaltenden Lösung Natronlauge, so erhält man eine Fällung, die durch Kochsalzzusatz noch verstärkt wird. Es sind Öltröpfchen. Beim Erhitzen tritt ein anisähnlicher Geruch auf. Beim Destillieren der alkalischen Lösung tritt im Anfang und zuletzt, wenn die Lösung schon weiter eingedampft ist, starker Ammoniakgeruch infolge der Zersetzung der Cyan- bzw. Harnstoffverbindungen, auf.

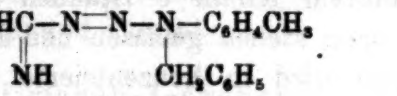
Das Destillat, welches in Salzsäure aufgefangen wird, wird eingedampft, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird filtriert, getrocknet und eingedunstet. Das zurückbleibende Öl wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Unter Kühlung gibt man Nitritlösung zu. Das sofort ausfallende Nitrosamin wird aus einem Alkoholäthergemisch umkrystallisiert. Große, gut ausgebildete Prismen. Schmp. 53°. Es ist das Nitrosamin des Monomethyltoluidins.[2])

---

[1]) Ber. 37, 2374.

[2]) Ber. 10, 1584; 24, 2081.

2-p-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



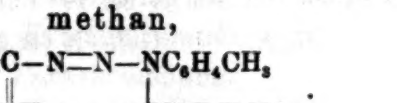
4,5 g Natriumsalz, 7 g Alkohol und 4 g Benzylchlorid werden $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Es krystallisiert die Benzylverbindung aus, die mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wird.

Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol. Farblose, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 163°.

0,0819 g gaben 20,2 ccm N bei 15° und 753 mm.

$C_{16}H_{16}N_6$. Gef. N (28,77) +0,19 %.

2-p-Tolyl-2-p-nitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



Zur Darstellung wird p-Nitrobenzylchlorid verwendet. Schwach gelb gefärbte Nadeln vom Zersetzungspunkt 158°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Essigester.

Um eine Umsetzung mit der Amido- bzw. Imidogruppe des p-Toluolazodicyandiamids zu erreichen, wurde dieses mit Benzaldehyd erwärmt. Es setzt sofort eine lebhafte Zersetzung unter Aufschäumen ein, die auch ohne Erwärmen sich fortsetzt. Beim Erkalten krystallisiert ein Körper aus, der durch Analyse, Schmelzpunkt und Silbersalz als Dicyandiamid erkannt wird. Daneben entstehen rote Schmieren, Stickstoff und Phenol. Es tritt also eine Spaltung in die Komponenten ein.

0,1105 g gaben 63,6 ccm N bei 19° und 757 mm.

$C_2H_4N_4$. Gef. N (66,67) +0,25 %.

Die Reduktion der Diazogruppe mit Zinnchlorür in saurer, sowie Hydrosulfit und Zink in alkalischer Lösung gelang nicht.

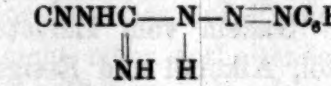
Aromatische Diazoaminoverbindungen lassen sich leicht in Aminoazoverbindungen umlagern. Wie der folgende Versuch zeigt, gelingt dies bei den hier vorliegenden gemischten Diazoaminoverbindungen nicht.

2 g p-Toluolazodicyandiamid werden mit p-Toluidin und etwas salzsaurem Anilin 8 Stunden lang auf 60° erwärmt, 12 Stunden lang stehen gelassen und dann wieder geschmolzen. Die Schmelze wird in konzentrierte Salzsäure, die mit Eis versetzt ist, eingegossen. Nun wird abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Die entstandene salzsaure Verbindung wird in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Die ausfallende freie Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wird zu der heißen alkoholischen Lösung so viel Wasser zugesetzt, bis Trübung eintritt.[1]) Wie der Schmelzpunkt und die Analyse ergibt, ist Aminoazoparatoluol entstanden. Schmp. 117°. Es tritt also eine Aufspaltung in die Komponenten ein. Das Diazoniumsalz reagiert mit dem Toluidin unter Bildung der betreffenden Aminoazoverbindung.

0,0871 g gaben 13,9 ccm N bei 19° und 757 ccm.

$C_{14}H_{16}N_5$. Gef. N (18,66) —0,08%.

o-Toluolazodicyandiamid oder 1-o-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan,



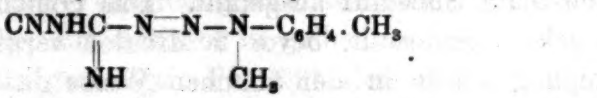
Die Methode der Darstellung und die angewendeten Mengen sind dieselben wie bei der Paraverbindung. Während diese sofort ziemlich rein ausfällt, erhält man bei der Kupplung der Orthoverbindung viel Verunreinigung[2]) durch Schmieren und Diazoaminotoluol. Die rohe Verbindung wird deshalb in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung filtriert. Durch Fällen mit Salzsäure bekommt man jetzt ein rein gelbes Produkt, das in Natronlauge vollständig löslich ist. Die Reinigung wird über die Natriumverbindung durchgeführt, die in der früher beschriebenen Weise dargestellt wird. Zersetzungspunkt: 114°. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser. Da die Analysen der Methyl- und Benzylverbindung der angenommenen Formel entsprechende Resultate ergeben, wurde auf eine Analyse der freien Verbindung verzichtet.

[1]) Städel u. Bauer, Ber. 19, 1952; 25, 1349.

[2]) Vermutlich entsteht Indazol.

Das Natriumsalz krystallisiert in gelben Nadeln. Es ist leicht löslich in warmem, absolutem Alkohol, dagegen schwer löslich in Ligroin und Benzol.

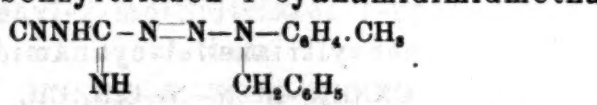
2-o-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



Die Methylverbindung wird durch Schütteln der alkalisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat leicht erhalten. Die nach kurzer Zeit ausfallende Verbindung wird zur Reinigung in warmem Alkohol gelöst und das Filtrat mit Wasser wieder ausgefällt. Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Zersetzungspunkt 152°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösung der Verbindung in verdünntem oder absolutem Alkohol ist gegen Erhitzen empfindlicher als die Lösung des Methylkörpers der Paraverbindung.

0,0833 g gaben 27,6 ccm N bei 12° und 754 mm.
$C_{10}H_{12}N_6$. Gef. N (39,44) −0,07%.

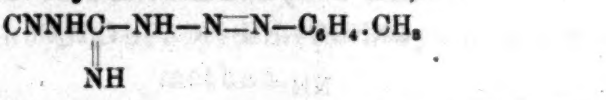
2-o-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



7 g Natriumsalz werden mit 100 g absolutem Alkohol und 5 g Benzylchlorid 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird zur Krystallisation eingedampft und die abgesaugte Verbindung wiederholt aus Alkohol unter Knochenkohlenzusatz umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbte, verfilzte Nadeln. Zersetzungspunkt 160°.

0,0931 g gaben 22,8 ccm N bei 13° und 752 mm.
$C_{16}H_{16}N_6$. Gef. N (28,77) +0,16%.

m-Toluolazodicyandiamid oder 1-m-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan,

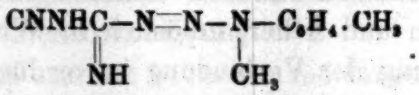


Die Darstellung erfolgt ebenso wie beim p-Toluolkörper. Um den Einfluß der Zeit auf die in alkalischer Lösung

erfolgende Kupplung kennen zu lernen, wurde nach der ersten Fällung die abgesaugte, wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil blieb 2, der andere 5 Minuten lang alkalisch. Durch Ansäuern wurde in beiden Fällen 5,2 g Substanz ausgefällt. Das Gleichgewicht hat sich also schon eingestellt, bevor 2 Minuten vergangen sind. Zur Reinigung wurde in der üblichen Weise das Kaliumsalz hergestellt, da es etwas schwerer löslich ist als das Natriumsalz.

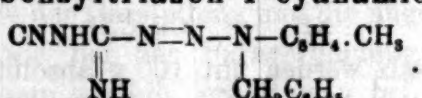
Die freie Verbindung krystallisiert gut aus Alkohol in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 115°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol.

2-m-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



In der üblichen Weise dargestellt. Schlechte Ausbeute. Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Der Körper sintert von 130° an und zersetzt sich von 148° an.

2-m-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

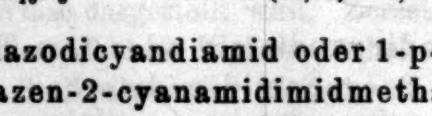


In der üblichen Weise dargestellt. Aus Alkohol erhält man beinahe farblose, gelblich schimmernde Nadeln und Prismen. Zersetzungspunkt 153°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

0,0136 g gaben 18,1 ccm N bei 17° und 756 mm.

$C_{16}H_{16}N_6$. Gef. N (28,77) —0,03%.

p-Chlorbenzolazodicyandiamid oder 1-p-Chlorphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan,



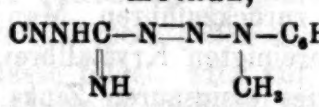
32 g p-Chloranilin werden mit 55 ccm konzentrierter Salzsäure und 18 g Nitrit diazotiert und dann mit 22 g Dicyan-

diamid gelöst in Wasser, versetzt. Das Gesamtvolumen soll 3 Liter betragen. Verdünnt man weniger, so tritt auf Alkalizusatz Fällung ein. Beim ersten Zusatz von Alkali tritt sehr rasch Trübung ein. Später dauert dies länger. Es wird etwa fünfmal gefällt. Die Verbindung wird über das in der üblichen Weise dargestellte, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierende Natriumsalz gereinigt. Sie läßt sich aus Alkohol und Benzol–Alkoholgemisch umkrystallisieren, jedoch sehr schlecht, da die Löslichkeit auch in der Wärme gering ist und außerdem teilweise Zersetzung eintritt. Auch aus Aceton kann man Krystalle erhalten. Aus Alkohol krystallisieren gelbe Rhomben. Bei langsamem Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 140°, bei schnellem Erhitzen verpufft der Körper zwischen 150° und 160°. Die Verbindung gibt ein in Pyridin leicht lösliches gelbliches Pyridinsalz. Bei der Spaltung des p-Chlorbenzolazodicyandiamids mit Wasser erhält man Schmieren und Dicyandiamid.

0,1007 g gaben 0,1577 g CO_2 und 0,0298 g H_2O.
0,0880 g gaben 29,3 ccm N bei 22° und 749 mm.

$C_8H_7N_6Cl$. Gef. C (43,1) −0,39; H (3,15) +0,17; N (37,75) +0,02%.

2-p-Chlorphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

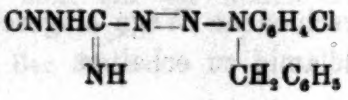


Die Darstellung wird ebenso wie bei dem p-Toluolkörper durchgeführt. Zur Reinigung wird aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Zersetzung zwischen 160° und 170°, vorher Bräunung. Gelbe Nadeln.

0,1026 g gaben 31,4 ccm N bei 22° und 760 mm.

$C_9H_9N_6Cl$. Gef. N (35,5) −0,09%.

2-p-Chlorphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,



Die Darstellung entspricht der des Tolylbenzylkörpers. Farblose, verfilzte Nadeln. Zersetzung bei 170°—175°.

0,1032 g gaben 24,2 ccm N bei 22° und 758 mm.

$C_{15}H_{13}N_6Cl$. Gef. N (26,9) +0,16%.

Reduktion des p-Chlorbenzolazodicyandiamids.

Wie bei dem Benzolazokörper des näheren angegeben worden ist, hatten Reduktionsversuche mit diesem kein positives Resultat. Es wurde auch der p-Chlorbenzolkörper den gleichen Versuchen unterworfen, wobei so wie dort auch die Bildung eines Aminodicyandiamids erhofft wurde. Die Verwendung von Zinnchlorür und Hydrosulfit sowie von Zink und verdünnter Salzsäure führten nicht zum Ziel. Die Reduktion gelang jedoch in folgender Weise, allerdings nur insoweit, als das Entstehen eines reduzierend wirkenden Spaltungsproduktes nachgewiesen werden konnte. Zugleich entstand in größerer Menge p-Chloranilin. Die Isolierung des Hydrazins gelang leider nicht.

10 g freie Verbindung werden mit 20 g Zink fein verrieben und dann innerhalb einer Stunde in ein Gemisch von 30 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur darf nicht über 50° steigen. Gegen Ende der Reduktion muß man erwärmen, um 50° zu erhalten. Die auftretende schwache Gasentwicklung ist auf Wasserstoffentwicklung und wohl auch auf geringe Zersetzung zurückzuführen. Man erhält einen durch wenig Schmieren verunreinigten Krystallbrei. Bei Zusatz von Wasser tritt Lösung des essigsauren Zinks und Abscheidung von p-Chloranilin neben etwas basisch essigsaurem Zink ein. Ein Teil der Flüssigkeit wird zum Nachweis des p-Chloranilins nach Zusatz von Eisessig mit Benzaldehyd geschüttelt. Die Benzalverbindung des p-Chloranilins fällt ans, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert bei 62° schmilzt.

0,0986 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 759 mm.

$C_{13}H_{10}NCl$. Gef. N (6,5) +0,1%.

Die vom größten Teil des p-Chloranilins durch Filtration getrennte Flüssigkeit gibt mit Kupfersulfat eine geringe, schmutziggrüne, voluminöse Fällung, die rasch infolge Reduktion dunkel wird.

Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um das erhoffte Aminodicyandiamid zu erhalten.

1. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Schwefelzink wird abfiltriert und ausgewaschen. Beim Eindampfen der Flüssigkeit verflüchtigt sich das noch vorhandene p-Chloranilin. Der Rückstand wird mit Alkohol verrieben. Ungelöst bleibt etwas Schwefelzink bzw. basisches Salz. In Lösung geht eine stark reduzierende Verbindung und etwa 0,2 g eines Körpers, der einmal aus Alkohol umkrystallisiert bei 190° schmilzt und durch Analyse und Silbersalz als Dicyandiamid mit ziemlicher Sicherheit erkannt wird.

0,0556 g gaben 32,1 ccm N bei 15° und 757 mm.

$C_2N_4H_4$. Gef. N (66,7) +1,5.

Dieses Dicyandiamid ist wohl nur durch direkte Säurespaltung im Reduktionsansatz, aber nicht durch Reduktion entstanden. Die Silbernitrat in essigsaurer Lösung stark reduzierende Verbindung konnte ihrer geringen Menge wegen leider nicht isoliert werden.

2. Zink und p-Chloranilin werden mit Soda ausgefällt und das Filtrat noch mit Chloroform extrahiert. Das Filtrat reduziert Silbernitrat in der Kälte. Quecksilberchlorid und Kupfersulfat geben in geringer Menge Fällungen, die in der Hitze reduziert werden.

3. Der bei der Reduktion erhaltene Krystallbrei wird dreimal mit Äther extrahiert. p-Chloranilin und eine Spur des stark reduzierenden Körpers gehen in Lösung. Der Rückstand, der eine feste Masse bildet, wird mit absolutem Alkohol verrieben. Von dem basisch essigsauren Zink wird der Alkohol abgesaugt. Die geringe Menge Zink im Alkohol wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nun wird auf einige Kubikzentimeter eingedampft. Es krystallisiert nichts aus. Die Reduktion von Silbernitrat ist sehr kräftig. Mit Pikrinsäure erhält man aus schwach essigsaurer Lösung ein Pikrat, das aus Wasser, dem ein Tropfen Eisessig zugesetzt ist, umkrystallisiert wird. Schmp. 190°.

Ein Zinkpikrat kann nicht vorliegen, da beim Erhitzen auf Platin kein Rückstand bleibt und die Analyse einen anderen Stickstoffgehalt angibt. Auch auf Chlorphenylhydrazinpikrat berechnet ergibt sich ein zu hoher Stickstoffgehalt. Eine

[1]) Hantzsch Ber. 34, 829.

Differenz im Stickstoffgehalt von mehr als 1 Proz. ergibt sich auch bei der Berechnung auf ein Pikrat des Aminodicyandiamids. Ein Pikrat des Dicyandiamidins kann nicht vorliegen, da dieses bei 280° schmilzt.[1])

0,0448 g gaben 29,2 ccm N bei 15° und 755 mm.

Gefunden: 29,2% N.

Berechnet für Zinkpikrat: 16,1% N

„ „ $CNNHCNHNH_2(C_6H_3N_3O_7)$ = 34,1 %

$\|$
NH

„ „ $CNNHCNHNH_2(C_6H_3N_3O_7)_2$ = 27,8 %

$\|$
NH

„ „ $(NH_2CONHCNH_2)C_6H_3N_3O_7$ = 29,6 %

$\|$
NH

„ „ $ClC_6H_4NHNH_2(C_6H_3N_3O_7)$ = 18,9 %.

Verreibt man die eingedampfte Lösung des reduzierenden Körpers mit Benzaldehyd, so erhält man eine Verbindung, die durch Waschen mit Äther und Alkohol gereinigt wird. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther und Alkohol, etwas löslich in Essigäther. Diese Lösung wird filtriert und eingedunstet. Schwach gelblich gefärbte Substanz, die von 170° an sich langsam zersetzt. Eine Analyse konnte wegen der geringen Ausbeute nicht ausgeführt werden.

Die Menge Aminodicyandiamid, soweit es überhaupt entstanden ist, ist also sehr gering.

p-Brombenzolazodicyandiamid oder 1-p-Bromphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan,

$CNNHC-NH-N=NC_6H_4Br$

$\|$
NH

17 g p-Bromanilin werden in der üblichen Weise mit 7,2 g Nitrit diazotiert. Eine Lösung von 9 g Dicyandiamid in Wasser wird zugegeben. Nun wird je fünfmal alkalisch gemacht und mit Säure gefällt. Die Ausbeute beträgt 20 g. Die Reinigung erfolgt wie bei den früher beschriebenen Körpern über das Natriumsalz. Zersetzungspunkt der mit Säure gefällten Verbindung 156°. Unlöslich in Äther, Benzol, Essigester und

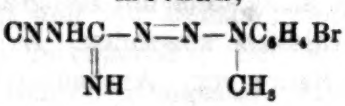
[1]) Chem. Centr. 1909, II, S. 348.

Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol. Die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert bildet Rhomben, deren Zersetzungspunkt bei 160° liegt. Der Körper gibt ein in Pyridin leicht lösliches, gelbliches Pyridinsalz.

0,1032 g gaben 0,1356 g CO_2 und 0,0257 g H_2O.
0,0924 g gaben 24,2 ccm N bei 10° und 753 mm.

$C_9H_7N_6Br$. Gef. C (35,95) −0,1; H (2,62) +0,2; N (31,45) −0,15%.

2-p-Bromphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

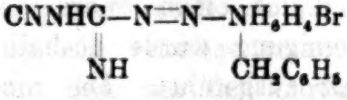


Die Darstellung erfolgt in der bei dem p-Toluidinkörper beschriebenen Weise. Zersetzungspunkt 185°. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

0,0881 g gaben 21,4 ccm N bei 8° und 764 mm.

$C_9H_9N_6Br$. Gef. N (29,9) −0,2%.

2-p-Bromphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

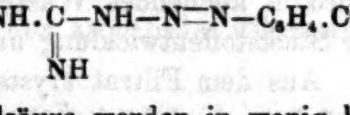


Die Darstellung entspricht der des p-Tolylbenzylkörpers. Farblose, verfilzte Nadeln. Zersetzungspunkt 186°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol.

0,0734 g gaben 14,1 ccm N bei 8° und 762 mm.

$C_{15}H_{13}N_6Br$. Gef. N (23,52) −0,12%.

o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids oder o-Carbonsäure des 1-Phenyltriazen-2-cyanamidimidmethans,



14 g Anthranilsäure werden in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung dann mit kaltem Wasser auf 2 Liter verdünnt. Ohne Säure und Eiszusatz werden nun 7,2 g Nitrit,

gelöst in Wasser, unter Rühren zugegeben.[1]) Nach etwa 10 Minuten wird filtriert und eine Lösung von 9 g Dicyandiamid zugegeben. Die Kupplung tritt langsam ein, sie wird jedoch in alkalischer Lösung vollständiger. Nachdem man sich durch Reagenzglasproben überzeugt hat, ob Fällung erfolgt, wird nach einigen Minuten die Diazoaminoverbindung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es kann etwa fünfmal, nachdem man alkalisch gemacht hat, mit Säure gefällt werden. Die erste Fällung ist meist stark rot gefärbt und wird für sich aufbewahrt. Die Zerlegung der bisher beschriebenen Natriumverbindungen gelingt auch stets mit Essigsäure. Hier dagegen kann man nur Mineralsäure anwenden. Es liegt also das Salz einer relativ starken Säure vor. Ausbeute: 18 g, ohne die erste Fällung.

Die Diazoaminoverbindung ist in warmem Alkohol und Methylalkohol leicht löslich. Sie ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Benzol, Petroläther, Äther, Essigester und Chloroform. Die Verbindung ist in alkoholischer Lösung gegen Erwärmen noch empfindlicher als die früher dargestellten Körper. Aus Methylalkohol erhält man gelbe, warzenartige Krystallaggregate, deren Zersetzungspunkt etwa bei 98° liegt. Die wiederholt ausgeführte Stickstoffanalyse der umkrystallisierten Verbindung ergibt einen Wert, der um 3 Proz. zu niedrig ist. Die Reinigung wurde deshalb auch hier wieder über das Natriumsalz ausgeführt. Die rohe Verbindung wird in Alkali gelöst, die Lösung wird filtriert und mit Salzsäure gefällt. Die Ausfällung wird gut ausgewaschen.

0,0940 g gaben 0,1604 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.
0,0838 g gaben 25,8 ccm N bei 18° und 749 mm.

$C_9H_8N_6O_2$. Gef. C (46,55) −0,05; H (3,45) +0,25; N (36,2) −0,5 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman gelang nicht, da Zersetzung eintritt bzw. eine Umsetzung mit Phenol stattfindet. Die Phenollösung ist lebhaft rot gefärbt. Die freie Verbindung wird in kochendes Wasser eingetragen. Sie zerfällt sofort unter Stickstoffentwicklung und Bildung geringer Mengen Schmieren. Aus dem Filtrat krystallisiert Salicylsäure aus. Der Eindampfrückstand wird mit Äther ausgezogen, wobei

[1]) Neuhäusser, Diss., Dresden 1904.

Salicylsäure in Lösung geht. Als Rückstand bleibt Dicyandiamid, das, dreimal aus Wasser umkrystallisiert, durch Schmelzpunkt, Krystallform und Silbersalz erkannt wird. Anthranilsäure kann nicht nachgewiesen werden. Das Natriumsalz erhält man durch Eintragen der freien Verbindung in Natriumalkoholat. Das Salz wird abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Zur Reinigung wird in Methylalkohol gelöst. Es darf nur schwach erwärmt werden, da sonst sofort Zersetzung eintritt. Die gesättigte Lösung wird filtriert und mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Benzol versetzt. Das ausfallende Natriumsalz wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Diese Reinigung wird zweimal durchgeführt. Schwer löslich in absolutem Alkohol, Ligroin, Benzol, Essigester, leicht löslich in Methylalkohol und sehr leicht löslich in Wasser und wasserhaltigem Alkohol.

0,0723 g gaben 0,0290 g Na_2SO_4.

Berechnet für: Gefunden:

$$\left[\begin{array}{l} CNNHC{-}NHNNC_6H_4 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; / \\ \quad\;\; NH \qquad\quad COOH \end{array}\right]_2 - 3H + 3Na = 13{,}02\,\%\ Na \qquad 13{,}0\,\%\ Na.$$

Zur Erklärung dieser unerwarteten Zusammensetzung kann man annehmen, daß neben dem basischen Dinatriumsalz, in dem sowohl Carboxylwasserstoff wie Iminowasserstoff durch Natrium ersetzt ist, ein vermöge seiner Iminogruppe saures Mononatriumsalz, in dem nur der Carboxylwasserstoff durch Natrium ersetzt ist, entsteht. Diese beiden Salze vereinigen sich, woraus sich dann erklärt, daß auf 2 Moleküle Säure 3 Atome Natrium kommen.

Um das Silbersalz darzustellen, wird eine Ammoniaklösung mit einem Überschuß feingepulverter, freier Verbindung versetzt. Die Lösung wird filtriert und mit Silbernitrat gefällt. Die gelbe Gallerte wird abgesaugt und mit viel heißem Wasser ausgewaschen, bis die Silbernitratreaktion verschwunden ist. Da die Verbindung beim Erhitzen verpufft, wird sie zur Analyse in ein Stückchen aschefreies Filterpapier eingewickelt und so verascht.

0,0474 g gaben 0,0199 g Ag.
0,1138 g gaben 0,0464 g Ag.

$[C_9H_8N_6O_2]_2 - 3H + 3Ag$. Gef. Ag (41,3) —0,6; 0,5 %.

Man sieht also, daß das Silbersalz ganz analog dem Natriumsalz zusammengesetzt ist. Mit Hilfe des Natriumsalzes eine Methyl- oder Benzylverbindung darzustellen gelang nicht.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Arylazodicyandiamide.

Trotz der nachgewiesenen Empfindlichkeit der Benzolazodicyandiamide gegen verdünnte, wäßrige Säure wurde doch der Versuch gemacht, in absolut alkoholischer Lösung mit Salzsäure unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln eine Veresterung der Cyangruppe zu erzielen. Es ergab sich dabei eine unerwartete Umsetzung, indem unter Stickstoffabgabe zwar eine Zersetzung der Benzolazoverbindung eintritt, aber keine Spaltung in die beiden Komponenten bzw. die Zerfallsprodukte. Es blieb vielmehr der aromatische Rest an Dicyandiamid gebunden, und es entsteht, unter teilweiser Verseifung der Cyangruppe, Phenylguanylharnstoff nach der Gleichung:

$$C\begin{cases}NHCN\\NH\\NHNNC_6H_5\end{cases} + H_2O = N_2 + C\begin{cases}NHCONH_2\\NH\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Vertreter aus der Gruppe der Arylguanylharnstoffe sind noch nicht bekannt. Ebenso ist, wie schon in der Einleitung angeführt wurde, eine ganz analoge Umsetztung bei den Diazoaminoverbindungen bisher noch nicht festgestellt worden.[1]) Wenn das hier erzielte Ergebnis in dem Verhalten des Diazoaminobenzols ein Analogon hätte, so würde nach der angeführten Gleichung ein Diphenylamin entstehen.

Die Versuche wurden mit dem p-Chlorbenzolazokörper vorgenommen, da dieser in besonders reichlicher Menge vorlag. Es stellte sich bald heraus, daß es zweckmäßiger ist, an Stelle einer Lösung eine Suspension zu verwenden.

p-Chlorphenylguanylharnstoff,

$$Cl.C_6H_4-HN-\underset{\displaystyle NH}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-NHCONH_2$$

10 g p-Chlorbenzolazodicyandiamid werden in 100 ccm Alkohol suspendiert und Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt Er-

[1]) Vgl. hierzu Anm. 1 S. 217.

wärmung, Stickstoffentwicklung und Lösung ein. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft. Der chlorammonhaltige Rückstand wird dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei einmal Knochenkohle zugesetzt wird. Ausbeute: 4 g farblose Prismen. Schmp.: 172°—173°. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

Die Verwendung von wäßriger, konzentrierter Salzsäure, die man der Alkoholsuspension zusetzt, vereinfacht die Darstellung etwas. Man erhält die Verbindung auch ohne Alkoholzusatz, wenn etwa 14prozent. Salzsäure zur Zersetzung dient. Dieses Verfahren ist jedoch für die Aufarbeitung und in bezug auf die Ausbeute am wenigsten vorteilhaft. Trägt man die Substanz direkt in alkoholische Salzsäure ein, so kann es zu einer Verpuffung kommen.

0,1102 g gaben 0,1561 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
0,0976 g gaben 19,1 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,1712 g gaben 0,0975 g AgCl (dissoziierbares Cl).

$C_8H_9N_4OCl, HCl$. Gef. C (38,55) +0,08; H (4,05) +0,3; N (22,5) +0,16%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

0,1728 g, gelöst in 14,9 g Phenol, gaben 0,37° Erniedrigung:

$$M = \frac{G.p}{T} = \frac{7{,}5 \,.\, 11{,}6}{0{,}37} = 235 \text{ statt } 249.$$

Ein gelbes, in Prismen krystallisierendes Platinsalz fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur schwach angesäuerten, wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes aus.

0,1117 g gaben 0,0259 g Pt.

$(C_8H_9N_4OCl, HCl)_2PtCl_4$. Gef. Pt (23,35) −0,15%.

Darstellung der freien Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung der reinen, salzsauren Verbindung wird mit Natronlauge versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das bald fest wird und aus wenig Wasser gut umkrystallisierbar ist. Farblose Rhomben. Schmp. 125°. Löslich in Benzol, Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Die Verbindung gibt ein in Säuren und Ammoniak leicht lösliches Silbersalz, sowie ein Pikrat vom Schmp. 195°.

0,0882 g gaben 0,1453 g CO_2 und 0,0354 g H_2O.
0,0785 g gaben 18,1 ccm N bei 22° und 747 mm.
0,0985 g gaben 0,0653 g AgCl.

$C_8H_9N_4OCl$. Gef. C (45,15) −0,22; H (4,25) +0,24; N (26,35) −0,07; Cl (16,7) −0,3 %.

Analyse des Pikrats.

0,0551 g gaben 10,9 ccm N bei 26° und 755 mm.

$(C_8H_9N_4OCl)(C_6H_3N_3O_7)$. Gef. N (22,2) +0,24 %.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman wird 132 statt 212,5 gefunden. Der basische Körper reagiert offenbar mit dem Phenol.

Da bei der Stickstoffbestimmung bei diesen Körpern leicht Stickoxyd entsteht, müssen stets zwei Kupferspiralen angewendet werden.

Chlorphenylacetylguanylharnstoff,

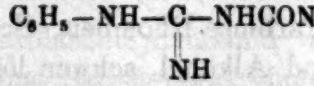
Die freie Base wird in wenig Essigsäureanhydrid gelöst. Es krystallisiert nach kurzer Zeit ein farbloser Körper aus, der in Wasser, Alkohol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Aceton sehr schwer löslich, in Benzol schwer löslich und in Essigester löslich ist. Durch Eindunsten einer Lösung in Essigester werden Prismen erhalten, die bei 150°—151° schmelzen.

0,0828 g gaben 15,6 ccm N bei 15° und 752 mm.

$C_{10}H_{11}N_4O_2Cl$. Gef. N (22,0) +0,1 %.

Das Ergebnis der Untersuchung ist also, daß als Grundsubstanz Chlorphenylguanylharnstoff vorliegt. Der Konstitutionsbeweis durch Synthese, der später behandelt werden soll, wurde mit dem Phenylkörper durchgeführt, weil bei diesem die Möglichkeit da war, hinsichtlich der Ausgangsmaterialien Vergleichsangaben der Literatur zu benutzen. Zunächst sollen die anderen dargestellten Arylguanylharnstoffe besprochen werden.

Phenylguanylharnstoff,



Das salzsaure Salz wird beim Eindampfen der alkoholischen Suspension mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Durch wieder-

holtes Umkrystallisieren aus Wasser erhält man farblose Prismen vom Schmp. 174°—175°. Löslich in Wasser une Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0887 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 755 mm.
0,1775 g gaben 0,1170 g AgCl.

$C_8H_{10}N_4O$, HCl. Gef. N (16,5) —0,2; Cl (16,55) —0,25 %.

Freie Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des reinen salzsauren Salzes wird mit Natronlauge gefällt. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz bildet sechskantige, farblose Prismen vom Schmp. 62°—63°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

0,0852 g gaben 22,6 ccm N bei 12° und 748 mm.

$C_8H_{10}N_4O$. Gef. N (31,45) —0,14 %.

Aus der wäßrigen Lösung kann ein bei 181°—182° schmelzendes Pikrat gefällt werden, welches aus Wasser umkrystallisiert wird.

0,0734 g gaben 15,0 ccm N bei 12° und 748 mm.

$(C_8H_{10}N_4O)(C_6H_3N_3O_7)$. Gef. N (24,1) +0,21 %.

p-Tolylguanylharnstoff,

$$CH_3C_6H_4—NH—C(=NH)—NHCONH_2$$

Die alkoholische Suspension des p-Toluolazodicyandiamids wird mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt und eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit Essigester und Benzol ausgewaschen. Das trockene Salz wird in wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit Knochenkohle gekocht, filtriert und darauf bis zur Ausfällung mit Petroläther versetzt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Das salzsaure Salz bildet farblose Prismen vom Schmp. 167°—168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin, Petroläther und Äther.

Freie Base.

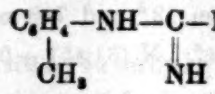
Da die Reinigung der salzsauren Verbindung mit großen Verlusten verbunden ist, wird zur Darstellung der freien Base

das mit Essigester und Benzol ausgewaschene unreine, salzsaure Salz benutzt. Dieses wird in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Die zunächst ölige, rasch fest werdende Fällung ergibt beim Umkrystallisieren aus Wasser farblose, zu Sternen angeordnete, rechteckige Blättchen vom Schmp. 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0926 g gaben 0,1907 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,0923 g gaben 23,4 ccm N bei 19° und 752 mm.

$C_9H_{12}N_4O$. Gef. C (56,25) —0,09; H (6,25) +0,15; N (29,16) +0,16%.

o-Tolylguanylharnstoff,

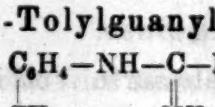


Die mit konzentrierter Salzsäure versetzte alkoholische Suspension der Diazoaminoverbindung ergibt beim Eindampfen chlorammonhaltige Schmieren. Nach 8 Tagen ist die Masse etwas krystallinisch geworden. Die Schmieren werden mit kaltem Essigester weggelöst. Zur Reinigung des salzsauren Salzes wird aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Essigester schwer löslich. Schmelzpunkt der einmal umkrystallisierten Verbindung 73°—74°. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Freie Base.

Das von Schmieren befreite rohe, salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Die ausfallende ölige Substanz wird mit Äther extrahiert. Es hinterbleibt ein fester Körper, der aus einem Gemisch von Benzol mit wenig Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert wird. Farblose Oktaëder. Schmp. 136°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. Wegen der sehr schlechten Ausbeute konnte keine Analyse ausgeführt werden.

m-Tolylguanylharnstoff,



Das salzsaure Salz wird in derselben Weise erhalten, wie dies bei der Paraverbindung beschrieben ist. Farblose Prismen vom Schmp. 183°—184°.

Freie Base.

Die freie Base fällt durch Zusatz von Natronlauge zur konzentrierten, wäßrigen Lösung als Öl aus, das nach einigen Stunden krystallinisch wird. Die Verbindung bildet aus Wasser umkrystallisiert Gruppen von sechskantigen Blättchen, die bei 97°—98° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol.

0,0688 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 756 mm.

$C_9H_{12}N_4O$. Gef. N (29,16) +0,42%.

p-Bromphenylguanylharnstoff,

$$BrC_6H_4-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHCONH_2$$

Die Darstellung des salzsauren Salzes erfolgt in der beim p-Chlorphenylkörper beschriebenen Weise. Farblose Blättchen, die bei 165° sintern und bei etwa 170° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1003 g gaben 16,2 ccm N bei 10° und 752 mm.

$C_9H_9N_4OBr, HCl$. Gef. N (19,1) +0,18%.

Freie Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit Natronlauge gefällt. Die freie Verbindung scheidet sich als ein Öl ab, das nach und nach fest wird. Aus 80proz. Alkohol erhält man farblose Prismen, die bei 145° sintern und bei 152° schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

$C_9H_9C_4OBr$. Gef. N (21,78) −0,25%.

o-Carbonsäure des Phenylguanylharnstoffs,

$$C_6H_4(COOH)-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHCONH_2$$

Eine Suspension von 10 g der o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids in 50 ccm Alkohol wird mit einigen Kubik-

zentimeter konzentrierter Salzsäure versetzt und erwärmt. Ein Teil der entstehenden Verbindung krystallisiert aus, während der Rest durch Eindampfen gewonnen wird. Ausbeute: 3 g. Die Verbindung wird mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen.

Zur Reinigung wird in Natronlage gelöst und mit Bisulfitlösung wieder gefällt, wobei kurz aufgekocht wird. Es tritt eine ziemlich vollständige Entfärbung ein. Weiter wird noch zweimal in Alkali gelöst, mit Knochenkohle gekocht und mit Kohlensäure unvollständig ausgefällt, da die zuletzt gefällte Substanz etwas dunkler gefärbt ist. Dann wird mit schwefliger Säure gefällt. Da die Kohlensäurefällung sich gut absaugen läßt, im Gegensatz zu den anderen Fällungen, wird nach dem Lösen in Alkali noch einmal mit Kohlensäure gefällt. Beinahe farblose Substanz, die bei 250° sintert und sich bei 275°—280° zersetzt. Leicht löslich in Pyridin und Alkalien. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Essigester. Aus heißer Ammoniak- und Bisulfitlösung sowie aus Eisessig krystallisiert ein kleiner Teil aus. Prismen bzw. Nadeln.

Aus Bisulfit umkrystallisiert . . . . . = 28,5 % N
Mit Bisulfit gefällt, ohne weitere Reinigung = 27,18 „ „

Die durch wiederholte Fällung gereinigte Substanz ergab folgende Resultate:

0,1088 g gaben 0,1985 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,0921 g gaben 19,2 ccm N bei 13° und 748 mm.

$C_9H_{10}N_4O_3$. Gef. C (48,7) +1,1; H (4,4) 0; N (25,2) —0,7 %.

Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten wurde noch das Silbersalz ausgefällt, das in Ammoniaküberschuß unlöslich ist.

0,0889 g gaben 0,0439 g Ag.

$C_9H_8N_4O_3Ag_2$. Gef. Ag (49,3) +0,07 %.

Die oben angegebene Zusammensetzung kann man wohl als die richtige ansehen und den erhaltenen Körper als o-Carbonsäure des Phenylguanylharnstoffs ansprechen.

Nachdem die Reaktion der dargestellten Diazoaminoverbindungen mit alkoholischer Salzsäure näher studiert worden war, erschien es interessant, auch die Methylverbindungen mit alkoholischer Salzsäure zu behandeln. Erwartet wurden die entsprechenden Arylmethylguanylharnstoffe. Leider wurden

Gemische erhalten, die nicht getrennt werden konnten und die eine Aufklärung der Konstitution unmöglich machten.[1])

Versuche zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs.

Um die Konstitution der bei der Spaltung der Arylazodicyandiamide mit alkoholischer Salzsäure erhaltenen Arylguanylharnstoffe festzustellen, war es nötig, einen Repräsentanten derselben, am einfachsten Phenylguanylharnstoff, auf einem anderen Wege herzustellen, und zwar durch Umsetzen von Verbindungen, deren Konstitution bekannt ist. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um zu dem gewünschten Ziel zu gelangen. Die drei ersten Versuche schlugen fehl. Sie sollen hier trotzdem geschildert werden, da sie in anderer Richtung Ergebnisse zeitigten. Anschließend hieran soll der zum Ziele führende Weg, nämlich die Synthese des Phenylguanylharnstoffs durch Verseifung der Cyangruppe des von Wheeler zuerst dargestellten Phenylcyanguanidins, beschrieben werden. Leider wurde die später zu behandelnde Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf eine Äthersuspension des Benzolazodicyandiamids erst nach der Ausführung dieser Versuche zur Synthese studiert. Das entstehende Salzsäureadditionsprodukt zerfällt nämlich leicht in Phenylcyanguanidin, Stickstoff und Salzsäure. Die Bildung des Phenylcyanguanidins auf diesem Wege hätte weitere Versuche über die Konstitution erübrigt, da dieser Körper bereits von Wheeler auf anderem Wege dargestellt worden ist. Bei dem ersten Versuche, der zu der Synthese des Phenylguanylharnstoffs führen sollte, wurde von der Annahme ausgegangen, daß das Benzolazodicyandiamid in der warmen alkoholischen Salzsäure intermediär in Cyanharnstoff, Anilin und Stickstoff gespalten wird, und daß die beiden ersteren wieder zusammentreten unter Bildung von Phenylguanylharnstoff:

$$H_2N{-}C(=O){-}NHCN + C_6H_5NH_2 = H_2NC(=O){-}NHC(=NH){-}NHC_6H_5 .$$

Die von Emich[2]) festgestellte Bildung von Dicyandiamidin aus Cyanharnstoffsilber und Chlorammon ist ein analoger Vor-

[1]) Näheres vgl. Grieshammer, Diss.

[2]) Wien. Mon. 10, 343.

gang. Es war also die Umsetzung von salzsaurem Anilin mit Cyanharnstoffsilber zu untersuchen. Zur Darstellung wird Cyanamid mit cyansaurem Kalium umgesetzt nach der Gleichung:

$$CNNH_2 + HNCO = CNNH{-}CO{-}NH_2.$$

Das Cyanamid wird in bekannter Weise erhalten[1]):

Zur Darstellung des Cyanharnstoffsilbers[2]) läßt man 7 g Cyanamid mit 14 g Kaliumcyanat 24 Stunden lang stehen. Dann wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und einige Zeit lang erwärmt, bis das überschüssige Kaliumcyanat zerstört ist. Nun wird mit Silbernitratlösung gefällt, abgesaugt und getrocknet. a) 3,4 g Silbersalz werden mit 1,9 g salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung aufgekocht. Vom Chlorsilber wird abfiltriert. Beim Eindampfen hinterbleibt eine Substanz, die durch Auslaugen mit wenig Wasser in einen leicht und einen schwerer löslichen Teil getrennt werden kann. Der schwer lösliche Teil ist in heißer, verdünnter Salzsäure löslich und wird durch Natronlauge wieder gefällt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt er bei 155°.

0,0337 g gaben 6,4 ccm N bei 8° und 758 mm.

$C_8H_{10}N_4O$. Gef. N (31,5) —8,4 %.

Es liegt also hier der erwartete Körper nicht vor.

Da der Versuch nur zur Darstellung von Phenylguanylharnstoff unternommen worden war, wurde auf eine weitere Untersuchung des erhaltenen Körpers verzichtet. Der leicht lösliche Anteil ist Phenylharnstoff, wie durch Schmelzpunkt und Analyse festgestellt werden konnte. Schmp. 143°—144° (statt 147°).

0,0421 g gaben 7,0 ccm N bei 8° und 764 mm.

$C_7H_8N_2O$. Gef. N (20,6) —0,3 %.

b) 2 g Cyanharnstoffsilber werden mit 1,3 g salzsaurem Anilin und etwas Wasser 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Beim Eindampfen des Filtrats entweicht Kohlensäure und Ammoniak. Es krystallisiert ein in Wasser löslicher, in Alkohol schwer löslicher, farbloser Körper aus, der bei 130° schmilzt. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man Rhomben. Da die Eigenschaften auch dieses zweiten

[1]) Caro, Z. angew. Chem. **23**, 2405.

[2]) Hallwachs, Ann. Chem. **153**, 300.

Produktes der Umsetzung von Cyanharnstoffsilber und Anilin von denen des erwarteten Phenylguanylharnstoffs abweichen, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Die Gesichtspunkte, welche dem zweiten erfolglosen Versuch zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs zugrunde liegen, sind die folgenden: Bamberger[1]) hat festgestellt, daß salzsaures Guanidin, mit Kaliumcyanat vorsichtig erhitzt, in geringer Menge Guanylharnstoff gibt. Es lag also nahe zu versuchen, ob sich nicht Phenylguanidinnitrat mit Kaliumcyanat unter Bildung von Phenylguanylharnstoff umsetzt:

$$C_6H_5HNC(=NH)-NH_2 + HNCO = C_6H_5HNC(=NH)-NHCNH_2\,(=O).$$

Bei Gegenwart von Wasser ergab der Versuch kohlensaures Phenylguanidin, während beim trockenen Erhitzen ein bei 280° noch nicht schmelzender Körper erhalten wurde.

a) 5 g Phenylguanidinnitrat und 4 g Kaliumcyanat werden in 50 ccm Wasser gelöst. Beim Kochen entweicht Ammoniak und es scheidet sich eine Verbindung ab, die, wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, bei 138° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung krystallisiert in schön ausgebildeten Prismen, die in verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwickelung löslich sind. Mit Natronlauge erhält man freies Phenylguanidin. Es ist das Carbonat des Phenylguanidins entstanden. Dieses noch nicht dargestellte Salz erhält man übrigens einfacher durch Umsetzung des Phenylguanidinnitrats mit Soda in kalter, wäßriger Lösung. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich.

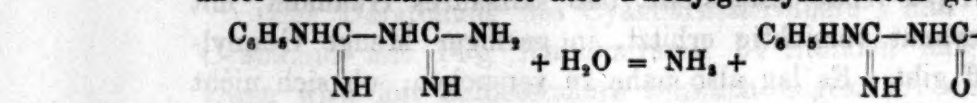
0,1010 g gaben 21,9 ccm N bei 19° und 750 mm.

$(C_7H_9N_3)_2H_2CO_3$. Gef. N (25,3) —0,25 %.

b) Kaliumcyanat wird mit salpetersaurem Phenylguanidin in Pulverform gut gemischt und bis zum Sintern erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgelaugt. Es hinterbleibt ein in Wasser, Alkohol, Essigester, verdünnter Salzsäure und Natronlauge unlöslicher Körper, der bei 290° noch nicht schmilzt. Der wäßrige Auszug enthält in der Hauptsache Kaliumnitrat. Ein dem Phenylguanylharnstoff ähnlicher Körper kann nicht

[1]) Ber. 20, 69.

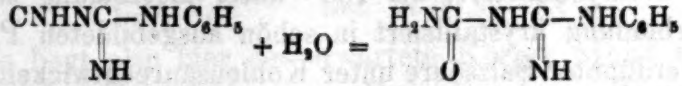
aufgefunden werden. Der dritte Versuch zur Synthese beruht auf der Ersetzbarkeit der Iminogruppen durch Sauerstoff, wie sie sich durch Einwirkung von Wasser oder Barytwasser in der Hitze sowie mit Hilfe von salpetriger Säure erzielen läßt. Das leicht zugängliche Phenylguanylguanidinchlorhydrat müßte unter Ammoniakaustritt also Phenylguanylharnstoff geben:



Die drei verschiedenen Mittel wurden ohne den gewünschten Erfolg angewendet.

Die beschriebenen Versuche zur Synthese hatten zwar den gewünschten Erfolg nicht. Sie führten jedoch zu verschiedenen Körpern, deren Untersuchung noch aussteht.

Der Weg, welcher endlich zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs führte, geht über das von Wheeler[1]) dargestellte Phenylcyanguanidin. Die Cyangruppe dieser Verbindung läßt sich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht verseifen, wobei das auch auf diesem Wege noch nicht dargestellte salzsaure Salz des Phenylguanylharnstoffs entsteht:



Die Darstellung des Phenylcyanguanidins führt über verschiedene Phasen.[2])

Um zu dem gesuchten Phenylguanylharnstoff zu gelangen, galt es, die Cyangruppe des Wheelerschen Phenylcyanguanidins zu verseifen, was auch leicht gelang. Phenylcyanguanidin wird mit verdünnter Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 174°—175°.

0,0964 g gaben 21,4 ccm N bei 14° und 756 mm.

$C_8H_{10}N_4O$, HCl. Gef. N (26,1) +0,15%.

Die mit Natronlauge gefällte freie Base bildet, aus Wasser umkrystallisiert, sechskantige, farblose Krystalle vom Schmp. 62°—63°.

---

[1]) Wheeler, Chem. Centr. 1903, II, S. 662.

[2]) Wunderlich, Ber. 19, 448; Hecht, Ber. 23, 1664; Hantzsch, Ann. Chem. 331, 296.

0,0853 g gaben 22,7 ccm N bei 13° und 755 mm.

$C_8H_{10}N_4O$. Gef. N (31,5) +0,05%.

Sämtliche Eigenschaften stimmen mit denen des früher beschriebenen Phenylguanylharnstoffs überein. Die Konstitution der Spaltungskörper ist damit festgestellt.

Phenylmethylmercaptobiuret,

$$C_6H_5N{=}C(SCH_3){-}NHCONH_2$$

Die Verseifung der Cyangruppe der bei der Phenylcyanguanidindarstellung als Zwischenprodukt erhaltenen Methylverbindung der Cyanamidophenylthiocarbaminsäure gelingt ebenfalls, wenn auch nicht so leicht wie beim Phenylcyanguanidin. Es wird zu dem Zweck wiederholt mit 15 prozent. Salzsäure zur Trockne verdampft und dann mit heißem Wasser ausgelaugt. Ein Teil unveränderte Substanz bleibt ungelöst. Der wäßrige Auszug gibt mit Ammoniak die freie verseifte Verbindung, die, aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, farblose Nadeln bildet und bei 156° schmilzt.

0,0956 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 753 mm.

$C_9H_{11}N_3SO$. Gef. N (20,1) +0,2%.

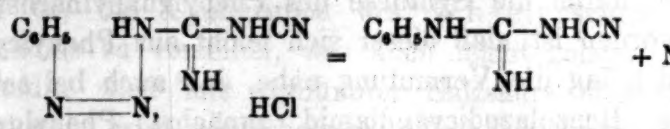
Einwirkung von Salzsäuregas auf Arylazodicyandiamidverbindungen in Äther.

Nachdem durch die Synthese des Phenylguanylharnstoffs festgestellt worden ist, daß dieser sich leicht aus Phenylcyanguanidin bildet, lag die Vermutung nahe, daß auch bei seiner Bildung aus Benzolazodicyandiamid zunächst Phenylcyanguanidin entsteht. Diese Zwischenphase wurde nun tatsächlich bei dem Zerfall des Benzolazodicyandiamidchlorhydrats erhalten, welches durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf Benzolazodicyandiamid entsteht. Außer dem bereits von Wheeler dargestellten Phenylcyanguanidin wurden auch die anderen Arylcyanguanidine aus den entsprechenden Arylazodicyandiamiden erhalten. Nur aus o-Carbonsäure des Benzolazokörpers konnte keine Cyanguanidinverbindung erhalten werden, da sich kein Chlorhydrat bildet. Die stereochemische Auffassung dieser Vorgänge wurde bereits in der Einleitung ausführlich dargestellt.

15 g Benzolazodicyandiamidpulver werden in 300 ccm Äther suspendiert. Unter Eiskühlung wird 1 Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt keine Stickstoffentwickelung ein. Hierauf läßt man die gelbe, an der Luft sich oberflächlich rosa färbende Suspension in einer Schale 2 Stunden lang stehen, wobei der Äther verdunstet. Dann wird mit Wasser aufgeschlämmt und abgesaugt. Der rote Körper geht dabei in Lösung. Beim Auswaschen mit viel Wasser behält die Verbindung ihre saure Reaktion, da fortgesetzt Salzsäure abgespalten wird. Sie zerfällt in wäßriger, alkoholischer oder schwach salzsaurer Suspension bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch unter Stickstoffentwickelung. Bei Zusatz von essigsaurem Natrium oder von Natronlauge zur wäßrigen Suspension tritt auch bei 0° sofort Zersetzung ein. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei etwa 100°, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 160°—175° jetzt ohne Gasentwickelung. Wie die Spaltungsreaktion zeigt, handelt es sich bei der Verbindung offenbar um das Chlorhydrat der Synform des Benzolazodicyandiamids. Eine Analyse konnte wegen der Empfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

Spaltungsreaktion.

Die salzsaure Verbindung wird in wenig warmes Wasser eingetragen. Es tritt Zersetzung ein unter Bildung von Phenylcyanguanidin, Stickstoff und Salzsäure:



Das Phenylcyanguanidin wird abgesaugt und aus 1 Liter heißem Wasser umkrystallisiert. Hierauf wird noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 9 g. Die Eigenschaften stimmen mit denen des von Wheeler dargestellten Phenylcyanguanidins überein.

0,0922 g gaben 27,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

$C_8H_8N_4$. Gef. N (35,0) +0,2%.

Die Darstellung und Reinigung der im folgenden beschriebenen Körper erfolgt in derselben Weise, wie die Darstellung

des Phenylcyanguanidins über das labile Chlorhydrat des Diazoaminokörpers.

p-Tolylcyanguanidin,

$$CH_3C_6H_4HN-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHCN$$

Darstellung aus p-Toluolazodicyandiamid. Farblose, in Gruppen angeordnete rechteckige Blättchen. Schmp. 207° bis 208°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali. Aus der alkalischen Lösung wird die Verbindung durch Säuren wieder gefällt.

0,1017 g gaben 27,7 ccm N bei 15° und 756 mm.

$C_9H_{10}N_4$. Gef. N (32,18) —0,07%.

Das labile, salzsaure Salz des o-Toluolazodicyandiamids gibt bei der Zerlegung mit Wasser Schmieren.

m-Tolylcyanguanidin.

Darstellung aus m-Toluolazodicyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 193°—194°. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

p-Chlorphenylcyanguanidin.

Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 197°—198°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

0,1105 g gaben 27,7 ccm N bei 16° und 743 mm.

$C_8H_7N_4Cl$. Gef. N (28,8) +0,15%.

p-Bromphenylcyanguanidin,

$$BrC_6H_4HN-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NHCN$$

Die labile, salzsaure Verbindung des p-Brombenzolazodicyandiamids entsteht nur in sehr geringer Menge. Der größte Teil der Substanz bleibt unverändert. Es wird mit wenig heißem Wasser zersetzt, kalt abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol ausgelaugt. Der Eindampfrückstand des Alkoholauszuges wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 196°—197°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen bildet stets das Dicyandiamid die eine Komponente der Diazoaminoverbindung, während die aromatische Komponente in verschiedener Weise variiert wurde. Es erschien interessant, auch einmal das Dicyandiamid durch eine andere, ähnliche Komponente zu ersetzen, und so lag es denn nahe, Kuppelungsversuche mit Dicyandiamidin und Cyanamid auszuführen.

Benzolazodicyandiamidin oder 1-Phenyltriazen-2-carbaminoiminomethan,

$$C_6H_5-N=N-HN-C(=NH)-NHCONH_2$$

Dicyandiamidin besitzt im Gegensatz zu Dicyandiamid basischen Charakter. Es konnte deshalb erwartet werden, daß die Kuppelung in anderer Weise verläuft. Es zeigt sich jedoch, daß in alkalischer Lösung ein Benzolazodicyandiamidin entsteht, welches dem Benzolazodicyandiamid entspricht. Das Iminwasserstoffatom der Gruppe NH—N=N gibt der entstehenden Verbindung sauren Charakter. Wie bei der Darstellung des Benzolazodicyandiamids wird zunächst eine saure Mischung der Komponenten hergestellt. (22 g Dicyandiamidinsulfat[1]) und 9,3 g Anilin, diazotiert mit 7,2 g Nitrit und 20 ccm konzentrierte Salzsäure, Wasser und Eis.) Die Mischung wird stark alkalisch gemacht. Nach einigen Minuten beginnt die Fällung. Nochmaliges Ansäuern hat keinen Zweck. Da der entstehende Körper sowohl sauren als auch basischen Charakter besitzt, findet Kuppelung und Ausfällung in alkalischer Lösung statt. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt. Die noch später ausfallende Substanz ist stärker durch Diazoaminobenzol verunreinigt als die zuerst ausfallende. Zur Reinigung wird die abgesaugte Substanz mit warmem Alkohol ausgelaugt. Durch zweimaliges Lösen in schwach angewärmter, verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen mit Natriumacetatlösung erhält man eine ziemlich reine Verbindung. Zur weiteren Reinigung wird eine heiße, gesättigte Pyridinlösung mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. In der Kälte krystallisiert die Sub-

[1]) Söll u. Stutzer, Ber. 42, 4532.

stanz in gelben Nadeln aus. Die Ausbeute an Rohprodukt ist gut. Bei der Reinigung treten erhebliche Verluste ein. Die Verbindung ist in Pyridin löslich, dagegen sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigester, Benzol, Ligroin, Toluol, Aceton und Chloroform. Zersetzungspunkt 176°—177°.

0,0867 g gaben 0,1476 g CO_2 und 0,0389 g H_2O.
0,0943 g gaben 32,1 ccm N bei 14° und 759 mm.

$C_8H_{10}N_6O$. Gef. C (46,6) −0,17; H (4,85) +0,15; N (40,75) −0,3%.

Die Verbindung ist in Säureüberschuß löslich. Tropft man die saure Lösung in einen Überschuß von Natronlauge, so erhält man eine alkalische Lösung. Aus der sauren Lösung erhält man mit Natronlauge eine unvollständige, weniger reine Fällung als mit Natriumacetat. Die Löslichkeit in Alkali ist also geringer als in Säure. Beim Erhitzen der sauren Lösung tritt Zersetzung unter Stickstoffentwickelung ein. Die Verbindung hat schwach basischen und noch schwächeren sauren Charakter. Ein Platin- oder Quecksilberdoppelsalz wird nicht erhalten. Trägt man die aus Pyridin–Alkohol umkrystallisierte Verbindung in verdünnte warme Salzsäure ein, so löst sich die Substanz, und gleich darauf krystallisiert das salzsaure Salz aus. Gelbe Prismen. Zersetzungspunkt etwa 92°. Das Salz ist in Wasser nur teilweise löslich, da Spaltung in Salzsäure und freie Verbindung eintritt. Aus der salzsauren Lösung fällt ein Pikrat aus. Nadeln. Von 70° an langsame Zersetzung. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein.

Analyse des nicht umkrystallisierten Pikrats.

0,0841 g gaben 28,8 ccm N bei 14° und 753 mm.

$C_8H_{10}N_6O(C_6H_3N_3O_7)$. Gef. N (28,96) +0,18%.

Spaltung mit Salzsäure.

Die Dicyandiamidinverbindung müßte bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure, ebenso wie der Dicyandiamidkörper, Phenylguanylharnstoff geben, wenn die Spaltung in derselben Weise verlaufen würde. Wie der Versuch zeigte, ist dies nicht der Fall. Es werden vielmehr salzsaures Dicyandiamidin und reichliche Mengen Schmieren gebildet.

Benzolazocyanamid oder 1-Phenyl-2-cyantriazen,
$C_6H_5—N=N—NH—CN$.

Das dem Dicyandiamid nahestehende Cyanamid läßt sich mit Benzoldiazotat in alkalischer Lösung kuppeln. Durch Zusatz von Säure wird Benzolazocyanamid ausgefällt:

$$C_6H_5NNOH + CNNH_2 = H_2O + C_6H_5—N=N—NH—CN.$$

Die Reaktion verläuft also in derselben Weise wie die Bildung des Benzolazodicyandiamids. Nach Wolf und Lindenhayn[1]) erhält man die gleiche Verbindung durch Umsetzung von Benzolazoimid mit Cyankalium in alkalischer Lösung:

$$C_6H_5N\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}} + HCN = C_6H_5NNNHCN.$$

Die neue Darstellungsmethode wird in folgender Weise durchgeführt: 25 g Natriumcyanamid werden in Wasser gelöst und mit Salzsäure unter Eiszusatz neutralisiert. 31 g Anilin werden mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure und 24 g Nitrit diazotiert. Beide Lösungen gibt man zusammen und macht alkalisch. Ohne Rücksicht auf eine entstandene geringe Fällung wird angesäuert. Die Verbindung fällt aus und wird abgesaugt. Die Kuppelung durch Zusatz von Alkali kann etwa fünfmal wiederholt werden.

Die in schlechter Ausbeute erhaltene Verbindung wird abgepreßt und sofort in alkoholischer Kalilauge gelöst, da sie sich im freien Zustand langsam zersetzt. Aus der Lösung wird mit Äther das beständige Kalisalz gefällt, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die analysierte freie Verbindung wurde aus der wäßrigen Lösung des Kalisalzes mit Eisessig gefällt. Zersetzungspunkt 70° (statt 72°).

0,0543 g gaben 17,7 ccm N bei 16° und 759 mm.

$C_7H_6N_4$. Gef. N (38,4) +0,05%.

Die Eigenschaften stimmen mit den von Wolf und Lindenhayn angegebenen überein, was noch durch die Darstellung des Benzolazosulfoharnstoffs:

$$C_6H_5NNNHCN + H_2S = C_6H_5NNNHC(=S)—NH_2.$$

[1]) Ber. 37, 2374.

belegt wurde. Der Zersetzungspunkt dieser wiederholt umkrystallisierten Verbindung wurde allerdings nicht bei 110° bis 111° gefunden, sondern bei langsamem Erhitzen bei 104°.

Die von Wolf und Lindenhayn durchgeführte Spaltung des Benzolazocyanamids ergab Diazobenzol und Harnstoff. Die Iminogruppe steht neben der Cyangruppe.

Das obige Arbeitsgebiet wird gelegentlich weiter bearbeitet werden.

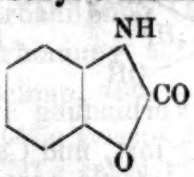
CXIV. Über Abkömmlinge des o-Aminophenols und α-Amino-β-naphtols;

von

E. von Meyer.

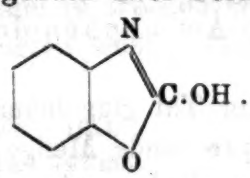
Die im folgenden niedergelegten Beobachtungen sind zwei Dissertationen entnommen, deren eine von Hugo Sahland[1]) sich mit den Carbonylderivaten der in der Überschrift genannten Aminoverbindungen beschäftigt, während die zweite von Paul Rassfeld[2]) von den isomeren Carbonsäureestern des o-Aminophenols („Orthoform alt und neu") ausgeht und sich mit deren Abkömmlingen befaßt. In beiden Dissertationen ist auf die frühere Literatur eingehend Rücksicht genommen.

Die Hauptreaktionen, die mit o-Aminophenol, sowie -naphtol und mit den „Orthoformen" ausgeführt sind, betreffen die Bildung von heterocyklischen Verbindungen, Abkömmlingen des Benzoxazols bzw. des Benzoxazolons. Die mittels Carbonylchlorid gewonnenen Verbindungen können tautomer reagieren, z. B. das sog. Carbonyl-o-aminophenol nach folgenden zwei Formeln:



Benzoxazolon

und



Oxybenzoxazol

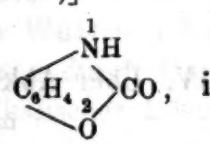
[1]) Dissertation (Dresden 1906): Zur Kenntnis des Carbonylaminophenols und Carbonylaminonaphtols, sowie einiger Abkömmlinge. — Der hoffnungsvolle, in der Technik trefflich bewährte Verfasser ist am 15. Februar d. J. auf dem Felde der Ehre gefallen.

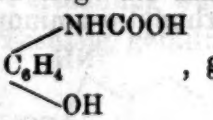
[2]) Dissertation (Dresden 1912): Über die Einwirkung von Säuren und deren Derivaten auf Orthoform.

Entsprechend kann man die Konstitution des Carbonylaminonaphtols betrachten. Die mit Säuren (deren Anhydriden oder Chloriden) aus den Orthoformen (α- und β-) erhaltenen heterocyklischen Verbindungen sind eindeutige Abkömmlinge des Benzoxazols.

1. Carbonyl-o-aminophenol und Abkömmlinge.

[Bearbeitet von H. Sahland.[1])]

Das Carbonyl-o-aminophenol,  , ist von R. Schmitt und Hentschel[2]) zuerst gewonnen worden, und zwar durch Schütteln einer benzolischen Lösung von o-Aminophenol mit einer Chloroformlösung von Carbonylchlorid. Da das Produkt hierbei stark gefärbt, auch in wenig befriedigender Ausbeute (etwa 50%) erhalten wird, hat Verf. durch geringe Abänderung des Verfahrens ein besseres Ergebnis (82% Ausbeute) erzielt. Aminophenol wird in Pyridin gelöst und dann mit Phosgen behandelt; die Lösung erwärmt sich stark. Beim Abkühlen scheidet sich das Produkt in rötlichweißen Nadeln (Schmp. 137°) an den Wänden des Gefäßes aus.

Bei einem Versuche, der mit Unterbrechungen und ohne Erwärmen ausgeführt war, erhielt man eine bei 95° schmelzende Verbindung, die nach längerem Stehen oder durch Überschmelzen in Carbonylaminophenol überging, und zwar unter Wasserverlust; offenbar war das Pyridin, vielleicht auch das Aminophenol, wasserhaltig. Am nächsten liegt die Annahme, daß die o-Aminophenolcarbonsäure,  , gebildet ist; in der Tat ging beim Erwärmen der Verbindung auf 100° die entsprechende Menge Wasser (1 Mol.) fort, und Carbonylaminophenol, das sodann analysiert wurde, blieb zurück:

0,317 g verloren 0,0363 g = 11,45%; berechnet 11,75%.

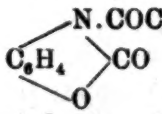
Das bekannte Silbersalz des Carbonylaminophenols verliert beim Erhitzen auf 110° nichts an Gewicht, das der neuen, bei 95° schmelzenden Verbindung dagegen 1 Mol. Wasser:

[1]) Dissertation S. 4—13. [2]) Dies. Journ. [2] 37, 28 (1888).

0,2798 g gaben 0,0201 g Wasser ab = 7,15%; berechnet 7,0%.

0,2597 g getrocknetes Ag-Salz gaben 0,1153 g Ag = 44,4%, berechnet auf $C_7H_4O_2NAg$: 44,6%.

Abkömmlinge des Carbonylaminophenols.

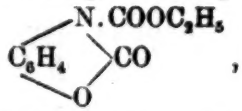
Das Benzoylderivat,  , durch Wechselwirkung von Benzoylchlorid und Carbonylaminophenol in Pyridinlösung entstehend, bildet Krystalle von 165° Schmp. (Ausbeute mäßig).

0,0965 g gaben 0,2467 g CO_2 und 0,0345 g H_2O.

0,1254 g gaben 6,4 ccm N bei 11° und 759 mm.

$C_{14}H_9O_3N$. Gef. C (70,29) −0,2; H (3,76) +0,22; N (5,85) +0,22%.

Carboxäthyl-Carbonylaminophenol,



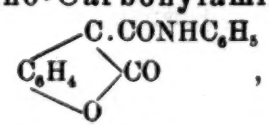
wird durch allmähliches Eintragen von Chlorkohlensäureester in die abgekühlte Lösung von Carbonylaminophenol in Natronlauge unter gutem Schütteln in silberweißen Blättchen von 78° Schmp. gewonnen (zum Umkrystallisieren diente Weingeist).

0,1611 g gaben 0,3436 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.

0,1165 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 754 mm.

$C_{10}H_9O_4N$. Gef. C (58,0) +0,15; H (4,35) +0,3; N (6,79) +0,22%.

Phenylcarbamino-Carbonylaminophenol,



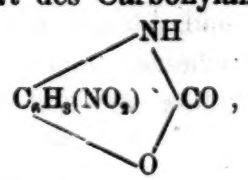
entsteht leicht durch gelindes Erhitzen äquimolekularer Mengen von Carbanil und Carbonylaminophenol in trockenem Benzol; die Verbindung scheidet sich in kurzen weißen Nadeln von 125° Schmp. aus.

0,1057 g gaben 0,249 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.

0,1227 g gaben 12,8 ccm N bei 11° und 748 mm.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$. Gef. C (66,15) −0,05; H (3,95) +0,45; N (11,02) +0,25%.

Ein Nitroderivat des Carbonylaminophenols,



bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure, auch von salpetriger Säure auf letzteres (in Eisessiglösung); aus Weingeist umkrystallisiert bildet die Verbindung gelbe Nädelchen von 242° Schmp.

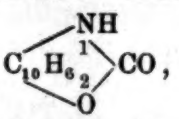
0,102 g gaben 0,1741 g CO_2 und 0,0246 g H_2O.
0,1067 g gaben 14,3 ccm N bei 14° und 756 mm.

$C_7H_4N_2O_4$. Gef. C (46,7) −0,14; H (2,22) +0,45; N (15,55) +0,1 %.

2. Carbonyl-α-amino-β-naphtol und Abkömmlinge.

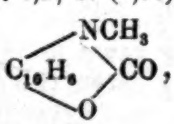
[Bearbeitet von H. Sahland.[1])]

Das Ausgangsprodukt läßt sich ebenso wie das Carbonylaminophenol gewinnen, also durch Behandeln einer Pyridinlösung von α-Amino-β-naphtol mit Phosgengas. Ersteres, aus dem Azofarbstoff des β-Naphtols, dem „Echtrot" mittels Zinn und Salzsäure zu erhalten, ist durch Fällen der Lösung seines salzsauren Salzes mit Soda und verdünnter Natronlauge recht unbeständig (Niederschlag schnell auf Ton zu trocknen). Das aus obiger Pyridinlösung ausgeschiedene Produkt wird in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, mit Wasser heiß ausgefällt: kleine, derbe Prismen von 206° Schmp.

Das Carbonylaminonaphtol,  , wird von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht aufgenommen, ist in Alkalien schwer, in Säuren nicht löslich. Durch starkes Erhitzen mit konz. Salzsäure (bei 150°) wird es in Kohlensäure und Aminonaphtol gespalten.

0,167 g gaben 0,4346 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
0,2216 g gaben 15,3 ccm N bei 14° und 748 mm.

$C_{11}H_7O_2N$. Gef. (71,35) −0,35; H (3,8) +0,2; N (7,56) +0,24 %.

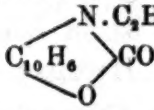
Methylcarbonylaminonaphtol,  , durch Erhitzen der alkoholischen Lösung von äquivalenten Mengen Carbonylaminonaphtol und Ätzkali mit einem Überschuß von Jodmethyl gewonnen, scheidet sich schon während des Erwärmens am Rückflußkühler ab; aus Alkohol krystallisiert es

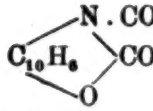
[1]) Dissertation S. 14 ff.

in rötlichweißen Nadeln von 184° Schmp. (in Chloroform und Benzol schwer löslich).

0,1412 g gaben 0,3641 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

$C_{12}H_9O_2N$. Gef. C (70,35) −0,03; H (4,52) +0,13%.

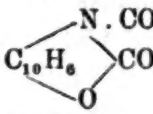
Die Äthylverbindung,  , genau wie die vorige, nur mit Jodäthyl hergestellt, jedoch nicht so gut abzuscheiden, bildet feine, bei 141° schmelzende Nadeln. Wie bei allen Abkömmlingen der Carbonylverbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Iminogruppe ersetzt ist, so ist auch bei den letzteren und auch bei einigen folgenden die Löslichkeit in Alkalien verschwunden.

Acetylcarbonylaminonaphtol,  , wird durch Einwirkung siedenden Essigsäureanhydrids (dem wenig Natriumacetat zugesetzt wird) leicht in nahezu berechneter Menge erhalten, krystallisiert in schönen, schwach rötlich gefärbten Nadeln von 121° Schmp.

0,1209 g gaben 0,304 g CO_2 und 0,0473 g H_2O.

0,2013 g gaben 11,1 ccm N bei 14° und 756 mm.

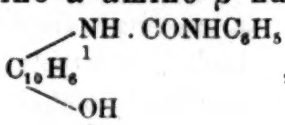
$C_{13}H_9O_3N$. Gef. C (68,7) −0,2; H (4,0) +0,34; N (6,15) −0,14%.

Das Benzoylderivat,  , erhält man durch allmähliches Eintragen von Carbonylaminonaphtol und Benzoylchlorid in Pyridin; das mit Wasser gefällte, aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet weiße, bei 256° schmelzende Nadeln.

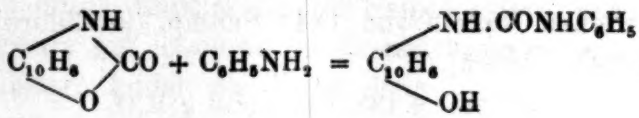
0,1623 g gaben 0,4451 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.

$C_{18}H_{11}O_3N$. Gef. C (74,75) +0,02; H (3,8) +0,3%.

Phenylcarbamino-α-amino-β-naphtol,

 ,

ist das Produkt der Einwirkung von Anilin auf das Carbonylaminonaphtol bei 250°. Es findet dabei eine Aufspaltung des „Oxazol"ringes statt:

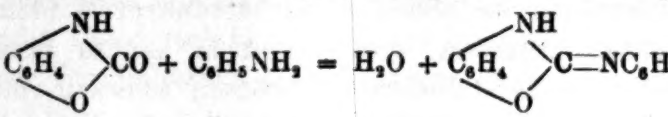


Die neue Verbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln von 229° Schmp. Sie ist in Alkalien leicht löslich, was auf das Vorhandensein von Hydroxyl hinweist.

0,1435 g gaben 0,391 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.
0,138 g gaben 12,1 ccm N bei 13° und 754 mm.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Gef. C (73,4) —0,01; H (5,05) +0,25; N (10,1) +0,17 %.

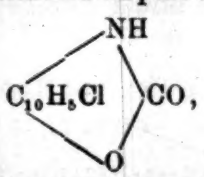
Das Carbonylaminophenol verhält sich gegen Anilin bemerkenswerterweise anders, als das Carbonylaminonaphtol, denn es bildet sich aus jenem unter Austritt von Wasser ein in Alkalien unlösliches Produkt, dessen Zusammensetzung nach der Analyse der Formel $C_{13}H_{10}N_2O$ entsprach, wahrscheinlich das Anil, dessen Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:



Chlor- und Bromderivate des Carbonylaminonaphtols.

Je nach den Versuchsbedingungen entstehen durch die Einwirkung von Chlor auf Carbonylaminonaphtol verschiedene Verbindungen. In der Kälte bildet sich das Monochlorderivat, aber bei Anwendung von Eisessig ein anderes (α-), als wenn Chloroform als Lösungsmittel verwendet wird (β-).

α-Chlorcarbonylaminonaphtol,



scheidet sich aus der kalten Eisessiglösung als bläulichweiße Masse ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 310° noch nicht schmilzt und nach der Analyse obige Zusammensetzung hat.

0,1309 g gaben 0,29 g CO_2 und 0,0381 g H_2O.
0,1818 g gaben 0,1215 g AgCl.

$C_{11}H_6ClO_2N$. Gef. C (60,15) +0,27; H (2,75) +0,48; Cl (16,2) +0,3 %.

Das β-Chlorderivat, von gleicher Zusammensetzung, wird aus Chloroformlösung der Carbonylverbindung in gelblichen Krystallen abgeschieden, hat ganz verschiedenes Aussehen und ebenfalls sehr hohen Schmelzpunkt.

0,1054 g gaben 0,2316 g CO_2 und 0,026 g H_2O.
0,1994 g gaben 0,1326 g AgCl.

$C_{11}H_6ClO_2N$. Gef. C (60,15) —0,19; H (2,75) +0,09; Cl (16,2) +0,25 %.

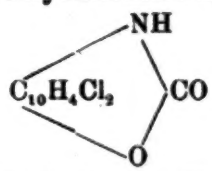
Durch längere Einwirkung von Chlor auf die heiße Lösung des Carbonylaminonaphtols in Eisessig entsteht unter starker Färbung dieser (violett, dann rot) ein ziegelrotes Produkt, das sich als das bekannte

Dichlor-β-naphtochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, erwies; es war also sowohl das Carbonyl, wie das Imid aus der ursprünglichen Verbindung entfernt worden.

0,1078 g gaben 0,2077 g CO_2 und 0,0173 g H_2O.
0,1598 g gaben 0,204 g AgCl.

$C_{10}H_4O_2Cl_2$. Gef. C (52,42) +0,12; H (1,76) +0,02; Cl (31,3) +0,3 %.

Ein Dichlorcarbonylaminonaphtol,

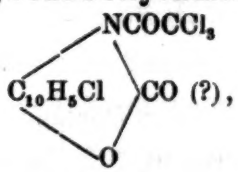


entsteht durch starkes Erhitzen von Fünffachchlorphosphor mit Carbonylaminonaphtol, indem derselbe chlorierend wirkt (unter Bildung von Phosphortrichlorid). Das rötlichweiße, sehr hoch schmelzende Produkt ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1106 g gaben 0,2101 g CO_2 und 0,0215 g H_2O.
0,1527 g gaben 0,1708 g AgCl.

$C_{11}H_5Cl_2O_2N$. Gef. C (51,98) —0,18; H (2,0) +0,16; Cl (27,95) —0,28 %.

Tetrachloracetylcarbonylaminonaphtol,



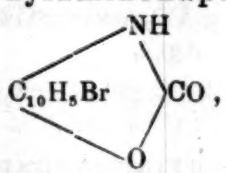
durch Behandeln einer heißen Eisessiglösung des Carbonylaminonaphtols mit Chlor entstehend, fällt durch Zusatz von

Wasser als gelbliches, krystallinisches Produkt von 75° Schmp. Schon sein niedriger Schmelzpunkt, auch seine Schwerlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln deuten darauf hin, daß die Substitution durch Chlor nicht nur im Kerne erfolgt ist. In der Tat wird schon durch Erhitzen dieser Verbindung mit verdünnter Natronlauge nahezu $^3/_4$ des darin enthaltenen Chlors herausgenommen, welches Verhalten die obige Formel wohl möglich erscheinen läßt. Die Analysen entsprechen derselben ziemlich genau.

0,1395 g gaben 0,2174 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.
0,2041 g gaben 7,3 ccm N bei 12° und 755 mm.
0,1421 g gaben 0,2205 g AgCl.

$C_{13}H_5Cl_4O_2N$. Gef. C (42,73) —0,23; H (1,4) +0,53; N (3,85) +0,32; Cl (38,9) —0,2 %.

Monobromcarbonylaminonaphtol,

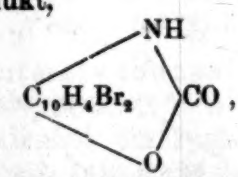


entsteht durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Brom und Carbonylaminonaphtol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur. Die durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene bräunliche Verbindung bildet, aus heißem Alkohol krystallisiert, kleine gelbliche Nadeln, die bei 250° sich zu zersetzen beginnen; sie ist in Benzol sowie Chloroform fast unlöslich.

0,125 g gaben 0,2212 g CO_2 und 0,025 g H_2O.
0,1628 g gaben 0,1152 g AgBr.

$C_{11}H_6BrO_2N$. Gef. C (50,0) +0,06; H (2,25) —0,03; Br (30,3) —0,19 %.

Ein Dibromprodukt,

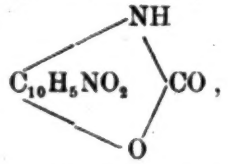


bildet sich durch Erhitzen von Carbonylaminonaphtol mit überschüssigem Brom in Eisessig; die ausgeschiedene bräunliche Masse liefert, aus Alkohol krystallisiert, gelbliche, über 300° schmelzende Nadeln von obiger Zusammensetzung.

0,151 g gaben 0,2113 g CO_2 und 0,0314 g H_2O.
0,1915 g gaben 0,2098 g AgBr.

$C_{11}H_5Br_2O_2N$. Gef. C (38,45) —0,3; H (1,5) +0,6; Br (46,61) —0,02 %.

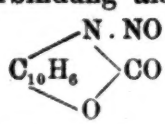
Mononitrocarbonylaminonaphtol,



entsteht leicht durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Carbonylaminonaphtol, auch durch langes Einleiten von salpetriger Säure in die heiße Lösung. Der gebildete gelbliche Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 270° sich zu zersetzen beginnen, aber erst über 300° schmelzen.

0,1015 g gaben 0,2123 g CO_2 und 0,0283 g H_2O.
0,1031 g gaben 11,2 ccm N bei 14° und 748 mm.

$C_{11}H_6O_4N_2$. Gef. C (57,35) —0,2; H (2,65) +0,4; N (12,2) +0,3 %.

Läßt man Natriumnitrit auf eine gekühlte Lösung von Carbonylaminonaphtol langsam einwirken und fällt dann mit Wasser aus, so erhält man eine gelblichbraune Masse, die, umkrystallisiert, bei 170° sich zu zersetzen beginnt, dann bei 194° schmilzt. Nach ihrem Verhalten (mit Phenol und Schwefelsäure violette Färbung, durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak Bildung von Carbonylaminonaphtol) und den Analysen kann man die Verbindung als ein Nitrosoderivat von der Zusammensetzung:  betrachten.

0,1021 g gaben 0,2291 g CO_2 und 0,0295 g H_2O.
0,1341 g gaben 14,8 ccm N bei 13° und 750 mm.

$C_{11}H_6O_3N$. Gef. C (61,6) —0,4; H (2,8) +0,4; N (13,08) —0,2 %.

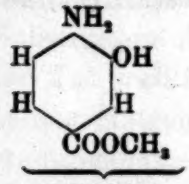
---

3. Über das Verhalten von Säuren (bzw. Säurechloriden) zu den isomeren o-Aminophenolcarbonsäureestern.

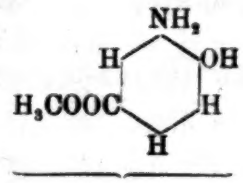
[Bearbeitet von **P. Rassfeld.**]

Die beiden zur Untersuchung herangezogenen Carbonsäuremethylester sind die unter dem Namen Orthoform alt (α-)

und Orthoform neu (β-) bekannten Verbindungen; ihre Konstitution erhellt aus folgenden Formeln:



α-Orthoform
1-Amino-2-oxy-4-carbonsäureester

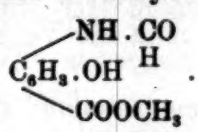


β-Orthoform
1-Amino-2-oxy-5-carbonsäureester.

Die durch Säuren aus diesen beiden in erster Linie gebildeten Salze, dann daraus durch Abspaltung von Wasser hervorgehende Verbindungen sind vorwiegend Gegenstand der folgenden Aufzeichnungen. Es zeigt sich dabei, daß das β-Orthoform stärkere basische Eigenschaften besitzt, als die α-Verbindung.

Ameisensäure und α-Orthoform.

Durch Vermischen beider tritt Lösung unter Bildung des höchst unbeständigen Salzes ohne merkliche Erwärmung ein; beim Stehen der dicklichen Flüssigkeit im Vakuum (über Schwefelsäure) scheiden sich Krystalle der Formylverbindung aus, die sich schnell durch Erhitzen der beiden Komponenten bildet. Die feste Masse, mit wenig kaltem Alkohol behandelt, dann aus heißem umkrystallisiert, gibt weiße, vierseitige Blättchen von 225° Schmp.: das Formyl-α-orthoform:



0,1517 g gaben 0,3086 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.
0,0933 g gaben 5,65 ccm N bei 15° und 759 mm.

$C_9H_9O_4N$. Gef. C (55,38) −0,02; H (4,65) +0,19; N (7,15) −0,1%.

Diese Formylverbindung verliert durch Erhitzen auf etwa 240° 1 Mol. Wasser; das dabei gebildete Benzoxazol-4-carbonsäuremethyl,

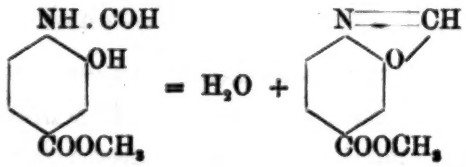
läßt sich sodann im Vakuum überdestillieren bei etwa 260°

bis 270°. Durch Auskochen des festen Produktes mit Benzol erhält man aus letzterem obige Verbindung in gelben Nädelchen von 99° Schmp. Die gleiche Verbindung entsteht durch Erhitzen des Formylderivates mit Chlorzink auf etwa 140°.

0,1211 g gaben 0,271 g CO_2 und 0,0439 g H_2O.

$C_9H_7O_3N$. Gef. C (60,96) +0,07; H (3,98) +0,04 %.

Die Entstehung des Benzoxazolderivates erfolgt nach der Gleichung:



Ameisensäure und β-Orthoform

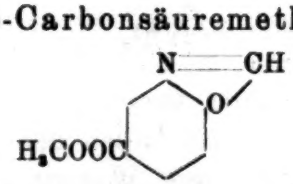
vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung zu einem festen Salz, das nach dem Auswaschen mit Äther im Vakuum über Natronlauge sich trocknen ließ: Breite Nadeln von 110° bis 112° Schmp. Durch warmes Wasser spaltet es sich vollständig, und man erhält β-Orthoform (Schmp. 142°). Läßt man das Salz[1]) im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so bildet sich allmählich infolge Austritts von 1 Mol. Wasser das Formyl-β-Orthoform, $C_6H_3 . \overset{1}{N}H(COH) . \overset{2}{O}H . \overset{5}{C}OOCH_3$, das sich leicht durch Erhitzen von β-Orthoform mit Ameisensäure (auch verdünnter) darstellen läßt: aus heißem Alkohol weiße, seideglänzende Nadeln von 222° Schmp.

0,1094 g gaben 0,2225 g CO_2 und 0,0465 g H_2O.

0,1378 g gaben 9,2 ccm N bei 14° und 743 mm.

$C_9H_9O_4N$. Gef. C (55,38) +0,09; H (4,65) +0,1; N (7,15) +0,35 %.

Benzoxazol-5-Carbonsäuremethyl,



entsteht auf ganz gleiche Weise, wie die oben beschriebene isomere Verbindung, durch Destillation im Vakuum; es bildet,

[1]) Analyse des Salzes:

0,1023 g gaben 0,1895 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

$C_9H_{11}O_5N$. Gef. C (50,47) +0,05; H (5,2) +0,3 %.

aus heißem Benzol krystallisiert, kleine bei 107° schmelzende Nadeln. Beim längeren Behandeln mit heißem Weingeist geht es unter Aufnahme von Wasser in obige Formylverbindung über.

0,1078 g gaben 0,2411 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1047 g gaben 9,2 ccm N bei 22° und 749 mm.

$C_9H_7O_3N$. Gef. C (60,96) +0,01; H (3,98) +0,4; N (7,91) +0,04%.

Essigsäure (Acetylchlorid) und α- sowie β-Orthoform.

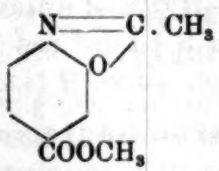
Entsprechend der Ameisensäure bildet die Essigsäure nur mit β-Orthoform ein Salz, das in bei 127° schmelzenden Nadeln aus der Eisessiglösung krystallisiert, aber schon durch starken Weingeist (90prozent.) leicht hydrolysiert wird, so daß daraus β-Orthoform krystallisiert. Die Zusammensetzung des Salzes wurde festgestellt.

Acetyl-α-Orthoform, $C_6H_3(\overset{1}{N}H.COCH_3).\overset{2}{O}H.\overset{4}{C}OOCH_3$, entsteht leicht durch allmähliche Einwirkung von Acetylchlorid auf in Benzol gelöstes α-Orthoform; aus Methylalkohol krystallisiert es in weißen Nadeln von 188° Schmp., ist in Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich.

0,1131 g gaben 0,2371 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.
0,1047 g gaben 6,15 ccm N bei 14° und 761 mm.

$C_{10}H_{11}O_4N$. Gef. C (57,39) −0,19; H (5,3) +0,6; N (6,69) −0,02%.

Methylbenzoxazol-4-carbonsäuremethyl,



aus obiger Acetylverbindung durch Erhitzen mit Chlorzink auf 160° entstehend, wird durch Lösen der Schmelze in heißem Aceton und Vermischen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung allmählich in feinen, bei 103°—104° schmelzenden Nadeln erhalten.

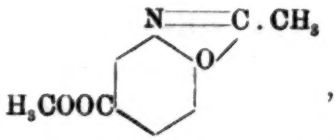
0,0879 g gaben 0,2017 g CO_2 (H-Bestimmung ging verloren).
0,1203 g gaben 7,55 ccm N bei 21° und 759 mm.

$C_{10}H_9O_3N$. Gef. C (62,8) −0,2; N (7,3) −0,12%.

Acetyl-β-Orthoform, $C_6H_3(\overset{1}{N}HCOCH_3).\overset{2}{O}H.\overset{5}{C}OOCH_3$, ist schon von Einhorn dargestellt worden; es wurde zweckmäßig aus β-Orthoform und Acetylchlorid in Pyridinlösung gewonnen und besaß die gleichen Eigenschaften (Schmp. 198°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren sich auf 204° erhöhte).

Das um 1 Mol. Wasser ärmere

Methylbenzoxazol-5-carbonsäuremethyl,



bildet sich durch langes Erhitzen von β-Orthoform mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid bei 140°—150°, so daß letzteres verdampft. Die glasige Masse erstarrt mit kaltem Alkohol nach und nach zu einem Krystallbrei, der aus Weingeist lange, seideglänzende Nadeln von 66° Schmp. bildet.

0,1056 g gaben 0,2434 g CO_2 und 0,046 g H_2O.
0,1365 g gaben 8,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

$C_{10}H_9O_3N$. Gef. C (62,8) +0,06; H (4,74) +0,13; N (7,33) +0,04%.

Durch längeres Kochen dieser Verbindung mit Wasser geht sie in das Acetyl-β-orthoform, aus dem sie entsteht, über.

Alle Acidylderivate der Orthoforme geben mit Eisenchlorid tiefe Färbungen, die, wie leicht verständlich ist, bei den Benzoxazolderivaten fehlen.

Oxalsäure bzw. Oxalester und Orthoform.

Beide Orthoforme bilden mit wäßriger Oxalsäure ziemlich beständige Salze, die auf 1 Mol. der Säure 2 Mol. Base enthalten. Durch anhaltendes Kochen ihrer wäßrigen Lösungen scheinen die Salze unter Austritt von Wasser in dieselben Oxalylverbindungen überzugehen, die mittels Oxalester aus beiden Orthoformen darstellbar sind. Bemerkenswert ist die Bildung einer Verbindung von 2 Mol. α-Orthoform und 1 Mol. Oxalester unter schwacher Erwärmung beim Vermischen dieser beiden Stoffe; sie scheidet sich nach gelindem Erhitzen der Lösung beim Abkühlen in kleinen Nadeln ab, schmilzt bei 112°. Erhitzt man sie bei 100°—110° (im Wasserstoffstrom), so verliert sie den angelagerten Oxalester vollständig.

0,5719 g verloren dabei 0,176 g = 30,86 % (berechnet 31,1 %).
0,2264 g der Verbindung gaben 11,65 ccm N bei 13° und 752 mm.
$C_{22}H_{22}O_{10}N_2$. Gef. N (5,85) +0,13 %.

Oxalyl-bis-α-Orthoform,

$$\begin{array}{l} CO{-}\overset{1}{N}H\,.\,C_6H_3\,.\,\overset{2}{O}H\,.\,\overset{4}{C}OOCH_3 \\ | \\ CO{-}\overset{1}{N}H\,.\,C_6H_3\,.\,\overset{2}{O}H\,.\,\overset{4}{C}OOCH_3 \end{array},$$

durch mehrstündiges Erhitzen obiger Additionsverbindung in überschüssigem Oxalester unter Austritt von 2 Mol. Alkohol gebildet und als hellgelbe, schwer lösliche Masse abgeschieden, wird nach Auskochen mit Alkohol aus Pyridin, dem einzigen passenden Lösungsmittel, umkrystallisiert: Stäbchen von 298° bis 300° Schmp.

0,1001 g gaben 0,2037 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.
0,1026 g gaben 6,4 ccm N bei 16° und 743 mm.
$C_{18}H_{16}O_8N_2$. Gef. C (55,65) −0,15; H (4,15) +1,2; N (7,2) −0,07 %.

Die Verbindung ist sehr beständig, bildet Dank den in ihr enthaltenen Hydroxylen gelbe Salze, auch Acidylderivate.

Das Ammoniumsalz, 2 Mol. locker gebundenen Ammoniaks enthaltend, $C_{18}H_{16}O_8N_2(NH_3)_2$, bildet sich durch Schütteln der Oxalylverbindung mit alkoholischem Ammoniak; schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und kurz im Vakuum (über Ätzkali) getrocknet, gibt das gelbe Pulver für Stickstoff stimmende Werte:

0,1651 g gaben 18,8 ccm N bei 12° und 749 mm.
$C_{18}H_{22}N_4O_8$. Gef. N (13,25) +0,05 %.

Durch Erhitzen des Salzes auf 60°, zuletzt 110°, geht alles Ammoniak fort:

0,4564 g gaben ab 0,0327 g = 8,02 %, berechnet 8,06 %.

Diacetyloxalyl-bis-α-orthoform, an Stelle der zwei Hydroxylwasserstoffe zweimal Acetyl enthaltend, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Siedehitze auf obige Oxalylverbindung und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Eisessig in feinen Nadelsternen (171° Schmp.) erhalten.

0,1079 g gaben 0,2214 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.
0,1453 g gaben 7,2 ccm N bei 15° und 752 mm.
$C_{22}H_{20}O_{10}N_2$. Gef. C (55,92) +0,04; H (4,25) −0,35; N (5,9) −0,18 %.

Das entsprechende Dibenzoylderivat, durch Wechselwirkung der Oxalylverbindung und von Benzoylchlorid die

Pyridinlösung entstehend, bildet (aus Pyridin krystallisiert) kleine, bei 231° schmelzende Nadeln.

0,1002 g gaben 4,4 ccm N bei 13° und 749 mm.

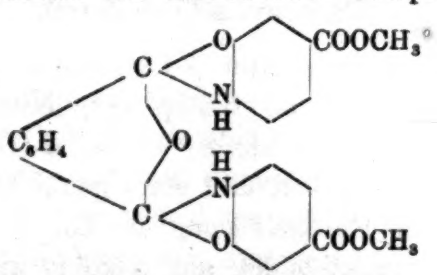
$C_{32}H_{24}O_{10}N_2$. Gef. N (5,2) —0,1%.

Durch Wechselwirkung von β-Orthoform und Oxalsäure bildet sich ein dem oben beschriebenen Salze isomeres, wie sich bei der Analyse ergab. Die wäßrige Lösung desselben scheidet beim langen Kochen ein unlösliches Produkt ab, das sich aus Pyridin in weißen, bei 312°—313° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Die Analyse deutet auf die Bildung des Oxalyl-bis-β-Orthoforms hin.

(Gef. C 54,8, berechnet 55,6%; Gef. N 7,55, berechnet 7,2%.)

In Oxalester löst sich β-Orthoform, ohne eine Doppelverbindung (wie das α-Orthoform) zu liefern. Werden beide zusammen erhitzt, so bildet sich eine sehr schwer lösliche Verbindung (Schmp. 310°—311°), die — trotz der nicht ganz genau stimmenden analytischen Werte als Oxalyl-bis-β-Orthoform anzusprechen ist.

Phtalsäureanhydrid und α-Orthoform treten beim Schmelzen (150°) so in Wechselwirkung, daß sich 1 Mol. des ersteren mit 2 Mol. α-Orthoform unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt. Aus der heißen, alkoholischen Lösung der Schmelze krystallisiert die neue Verbindung, die Phtalo-bis-α-Orthoform genannt sei, in kurzen Prismen von 229° Schmp. Da Eisenchlorid in ihrer weingeistigen Lösung keine Färbung erzeugt, ist anzunehmen, daß die Hydroxyl-Wasserstoffatome mit dem Wasser ausgetreten sind. Die Löslichkeit in Alkalien erklärt sich aus der Gegenwart der Amidgruppen. Folgende Formel kann vielleicht der Konstitution entsprechen:



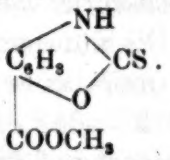
0,0928 g gaben 0,2196 g CO_2 und 0,0383 g H_2O.

0,1058 g gaben 5,9 ccm N bei 13° und 749 mm.

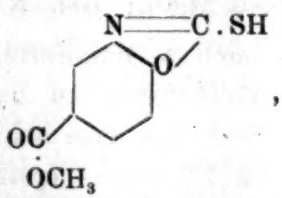
$C_{24}H_{16}O_7N_2$. Gef. C (64,55) —0,01; H (4,06) +0,5; N (6,3) +0,15%.

Schwefelkohlenstoff und β-Orthoform.

Das Produkt der Wechselwirkung beider in alkoholischer Lösung (bei 160°—170°) ist in der Hauptsache das aus gleichen Molekülen unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff hervorgehende Thiocarbonyl-β-orthoform,



Seiner Löslichkeit in Alkalien nach wird es als tautomeres Thiolbenzoxazol-5-carbonsäuremethyl,



aufzufassen sein. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, bei 228° schmelzenden Nadeln.

0,0783 g gaben 0,1495 g CO_2 und 0,0164 g H_2O.
0,1168 g gaben 7,1 ccm N bei 13° und 749 mm.
0,1213 g gaben 0,132 g $BaSO_4$.

$C_9H_7NO_3S$. Gef. C (52,05) −0,4; H (2,1) +1,4;
N (6,7) +0,3; S (15,3) −0,35 %.

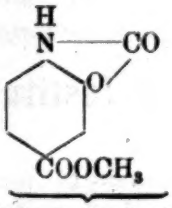
Das α-Orthoform reagiert mit Schwefelkohlenstoff weniger glatt, so daß nur kleine Mengen der isomeren Thioverbindung entstehen; neben ihr scheint sich ein Abkömmling des Thioharnstoffs zu bilden.

α-Orthoform und Carbonylchlorid (Carbonyl-α-Orthoform).

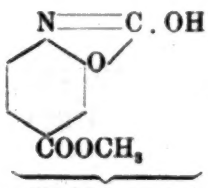
Die Wechselwirkung von β-Orthoform und Phosgen ist schon von Einhorn und Ruppert[1]) beschrieben worden. Entsprechend ihrem Verfahren wurde α-Orthoform in verdünnter Natronlauge gelöst und stark gekühlt, unter lebhaftem Rühren mit einer Phosgenlösung in Toluol vermischt. Das abgeschiedene Produkt bildet, aus Alkohol krystallisiert, stark glänzende Blättchen von 228° Schmp. Seine Konstitution

[1]) Ann. Chem. 325, 324.

kann durch die folgenden tautomeren Formeln ausgedrückt werden:



Carbonyl-α-orthoform, oder Benzoxazolon-4-carbonsäuremethyl



2-Oxybenzoxazol-4-carbonsäuremethyl

Die Verbindung löst sich in Alkalien, liefert in dieser Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, ein in Nadeln (168° Schmp.) krystallisierendes Methyl-Derivat. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bildet sie leicht die entsprechende Acetylverbindung (weiße, bei 170° schmelzende Blättchen).

Analyse des Carbonyl-α-orthoforms.

0,1248 g gaben 0,2579 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
0,1415 g gaben 8,75 ccm N bei 14° und 762 mm.

$C_9H_7O_4N$. Gef. C (56,2) +0,15; H (3,7) +0,28; N (7,25) —0,01%.

Analyse des Methylderivates.

0,1378 g gaben 7,6 ccm N bei 16° und 747 mm.

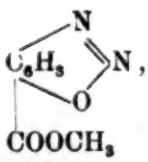
$C_{10}H_9O_4N$. Gef. N (6,75) —0,15%.

Analyse des Acetylderivates.

0,1073 g gaben 0,2204 g CO_2 und 0,0383 g H_2O.

$C_{11}H_9O_5N$. Gef. (56,15) —0,12; H (3,85) +0,14%.

Salpetrige Säure bildet aus α- sowie aus β-Orthoform die zu erwartenden Diazoanhydride,



die als gelbe Fällungen entstehen, wenn die ausgekühlten Orthoformlösungen mit Natriumnitrit versetzt werden. Beide Verbindungen lassen sich mit Phenolen leicht zu Farbstoffen kuppeln. Das α-Diazoanhydrid verpufft schon bei etwa 70°, während die β-Verbindung sich erst gegen 117° zersetzt und schwächer verpufft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

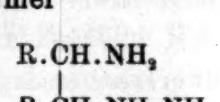
138. Versuche zur Darstellung aliphatischer Amino-hydrazine;

von

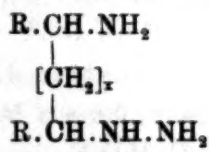
August Darapsky und **Hans Spannagel.**[1])

Verbindungen, die gleichzeitig den Charakter von Aminen und Hydrazinen besitzen, sind bisher nur in der aromatischen Reihe bekannt geworden. Dahin gehören die von **Franzen**[2]) dargestellten interessanten Aminophenylhydrazine.

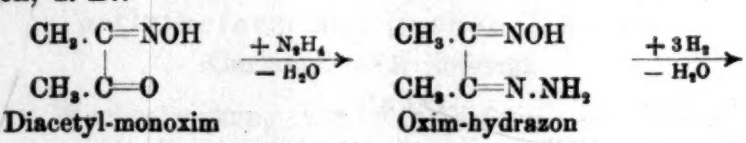
Zur Gewinnung aliphatischer Aminohydrazine der allgemeinen Formel



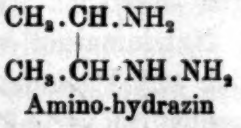
bzw.



versuchten wir zunächst, die leicht zugänglichen Monoxime von α-Diketonen durch Einwirkung von Hydrazin in die zugehörigen Hydrazone überzuführen und letztere mit Reduktionsmitteln zu behandeln; man konnte dabei die Entstehung einerseits der Amino- aus der Oximidogruppe und andererseits einer primären Hydrazingruppe aus dem sekundären Hydrazonrest erwarten, z. B.:



Diacetyl-monoxim — Oxim-hydrazon



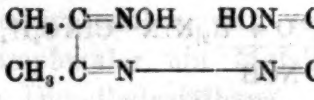
Amino-hydrazin

---

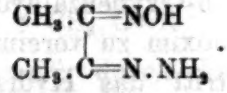
[1]) Hans Oskar Spannagel, „Über die Einwirkung von Hydrazin auf C-halogensubstituierte Amine". Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von Fr. Schulze.

[2]) Ber. **40**, 909 (1907); Franzen u. v. Fürst, Ber. **46**, 3965 (1913).

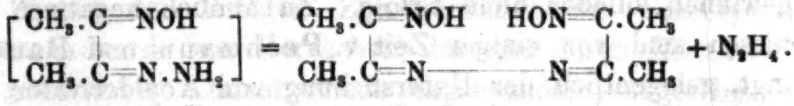
Wie wir fanden, reagiert Diacetylmonoxim mit Hydrazin in zweierlei Weise[1]): mit Hydrazinsalzen in wäßriger Lösung erhält man das Ketazin[2]),



mit freiem Hydrazin in alkoholischer Lösung dagegen das Hydrazon,

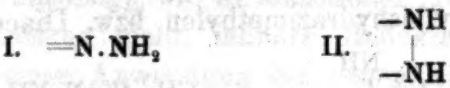


Das Ketazin, ein leichtes, gelbes Pulver, ist als Oxim in Natronlauge unter Salzbildung löslich und gegen Säuren recht beständig. Mit Benzoylchlorid entsteht daraus nach Schotten-Baumann eine prächtig krystallisierende Dibenzoylverbindung. Im Gegensatz zu dem Ketazin ist das Hydrazon in wäßriger Lösung äußerst unbeständig und zerfällt schon beim Kochen derselben in Ketazin und Hydrazin nach der Gleichung:



Mit verdünnten Säuren geht die Spaltung augenblicklich vor sich. Die wäßrige Lösung des Hydrazons scheidet ferner beim Schütteln mit Benzaldehyd unmittelbar Benzaldazin ab. In alkoholischer Lösung aber liefert das Hydrazon mit aromatischen Aldehyden normale Kondensationsprodukte.

Ob das Hydrazon die gewöhnliche Hydrazongruppe (I) oder aber eine Hydrazigruppe (II) enthält,



konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.[3]) Zwar wurde versucht, durch Einwirkung von Diacetylmonoxim auf o-Oxybenzalhydrazin[4]), das unzweifelhaft ein echtes Hydrazon dar-

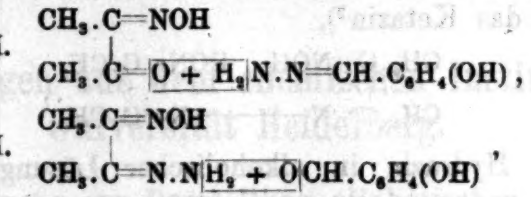
[1]) Vgl. dazu Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 161 ff. (1891).

[2]) Vgl. die Bildung des Azins des Isonitrosoacetessigesters und ähnlicher Verbindungen: Betti, Gazz. chim. 32, II, 146 (1902); 34, I, 179, 201 (1904); Wolff, Ber. 37, 2827 (1904).

[3]) Vgl. dazu Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 170 (1891), sowie Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2197 (1911).

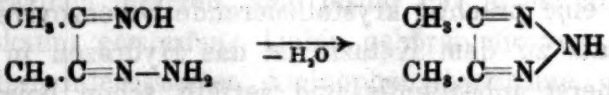
[4]) Ber. 35, 3237 (1902).

stellt, die gleiche o-Oxybenzalverbindung zu gewinnen (I), die aus dem Hydrazon und Salicylaldehyd entsteht (II),



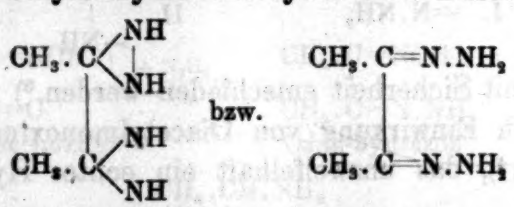
es gelang aber nicht, o-Oxybenzalhydrazin in alkoholischer Lösung mit Diacetylmonoxim zu vereinigen.

Mit Phenylsenföl tritt das Hydrazon zu einem schön krystallisierenden Thiosemikarbazon zusammen. Versuche, durch Erhitzen des Oximhydrazons unter Wasserabspaltung im Sinne des Schemas



das bereits auf anderem Wege dargestellte Dimethylosotriazol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Zu ähnlich negativen Ergebnissen sind vor einiger Zeit v. Pechmann und Bauer[1]) gelangt, gelegentlich der Untersuchung von Acylderivaten des gleichen Hydrazons.

Läßt man auf Diacetylmonoxim energischer Hydrazinhydrat einwirken, indem man das Gemisch direkt mehrere Stunden lang am Rückflußkühler kocht, so wird in dem zunächst entstehenden Oximhydrazon die Oximido- durch die Hydrazongruppe verdrängt, und man erhält das schon von Curtius und Thun[2]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetyl dargestellte Dimethylbishydrazimethylen bzw. Diacetyldihydrazon:



Eine ähnliche Verdrängung der Oximidogruppe durch Hydrazin hat zuerst v. Rothenburg[3]) beobachtet bei der Einwirkung

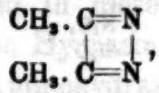
[1]) Ber. 42, 673 (1909).

[2]) Dies. Journ. [2] 44, 174 (1891); Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2197 (1911).

[3]) Ber. 26, 2060 (1893); 27, 1098 (1894).

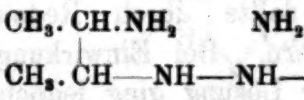
von Hydrazinhydrat auf Benzaldoxim sowie auf β-Oximidopropionsäure.

Mit Aldehyden liefert Diacetyldihydrazon wohl charakterisierte Kondensationsprodukte. Mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich intramolekular ein Molekül Hydrazin ab unter Bildung desselben Dimethylaziäthans,



das Curtius und Thun[1]) durch Einwirkung von 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Diacetyl erhalten hatten. Von Quecksilberoxyd wird Diacetyldihydrazon erst bei anhaltendem Kochen in alkoholischer Lösung oxydiert, wobei neben Stickstoff ein acetylenartig riechendes Gas entweicht, das wahrscheinlich Dimethylacetylen darstellt; die Reaktion vollzieht sich also ganz analog der Umwandlung der entsprechenden Diphenylverbindung, des Diphenylbishydrazimethylens, in Tolan.[2])

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Diacetyloximhydrazons wurde von Versuchen, dasselbe durch Reduktion in das gewünschte Aminohydrazin umzuwandeln, abgesehen und statt seiner das beständigere Ketazin der Reduktion unterworfen. Dabei sollte das symmetrisch disubstituierte Diaminohydrazin,



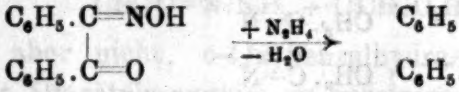
entstehen. Es gelang aber trotz vieler Versuche in saurer (Zinkstaub und Eisessig), wie in alkalischer (Natriumamalgam und Alkohol) Lösung nicht, faßbare Reduktionsprodukte zu erhalten. Von einer Anwendung der neuen, eleganten Reduktionsmethode von Paal (Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Platin) wurde mit Rücksicht auf den komplizierten Reaktionsverlauf Abstand genommen, den Paal und Gerum[3]) gerade bei der Reduktion von Oximen beobachtet hatten.

Wir versuchten nunmehr, in analoger Weise wie obiges Oximhydrazon des Diacetyls das des Benzils darzustellen und

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 175 (1891).
[2]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 186 (1891).
[3]) Ber. 42, 1559 (1909).

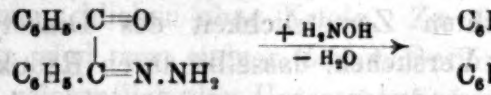
dieses der Reduktion zu unterwerfen, in der Hoffnung hierbei infolge der Anwesenheit von Phenylgruppen besser krystallisierende und darum leichter faßbare Reduktionsprodukte zu erhalten.

Das aus β-Benzilmonoxim und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entstehende Benziloximhydrazon,



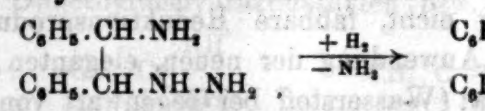
ist weit beständiger als Diacetyloximhydrazon. So geht es mit Säuren nicht sofort unter Hydrazinabspaltung in das Ketazin über und wird aus seiner Lösung in Natronlauge durch Säuren unverändert wieder gefällt. Von Quecksilberoxyd wird die Verbindung nur sehr schwer angegriffen.

Bei dem Versuche, Benziloximhydrazon aus Benzoylphenylhydrazimethylen oder Benzilhydrazon[1]) durch Einwirkung von Hydroxylamin darzustellen,



wurde ein gelber, hochschmelzender Körper erhalten, der keine Eigenschaften eines Oxims aufwies und von obiger Verbindung völlig verschieden war.

Benziloximhydrazon sollte durch Reduktion Diphenyläthylenaminohydrazin liefern. Bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ging jedoch die Reduktion weiter, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak Diphenyläthylendiamin erhalten wurde:



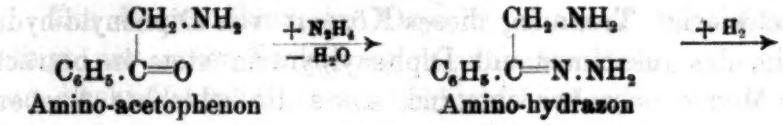
Überraschenderweise entsteht so die in ihrer Konfiguration der Mesoweinsäure entsprechende *meso*-Verbindung[2]) vom Schmp. 120—121°, während α- und β-Benzildioxim bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nach den Beobachtungen von Feist

[1]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 176 (1891); Staudinger u. Kupfer, Ber. 44, 2197 (1911).

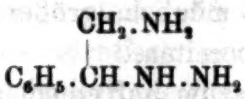
[2]) Müller u. Limpricht, Ann. Chem. 111, 140 (1859); Grossmann, Ber. 22, 2298 (1889); Japp u. Moir, Journ. Chem. Soc. 77, 644 (1900).

und Arnstein[1]) *racemisches* Diphenyläthylendiamin vom Schmp. 90—92° liefern.

Nachdem es uns nicht gelungen war, durch Reduktion von Oximhydrazonen Aminohydrazine zu gewinnen, versuchten wir, solche Hydrazone darzustellen und dann der Reduktion zu unterwerfen, die bereits eine Aminogruppe enthalten. Das Ausgangsmaterial ist also in diesem Falle ein Aminoketon, das durch Einwirkung von Hydrazin und nachfolgende Reduktion das entsprechende Aminohydrazin liefern sollte; z. B.:

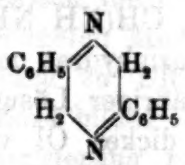


Amino-acetophenon — Amino-hydrazon

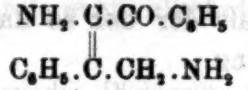


Amino-hydrazin

Die Einwirkung von Hydrazin auf Aminoacetophenon führte je nach den Bedingungen zu drei verschiedenen Körpern. Der erste entstand bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine wäßrige Lösung von salzsaurem Aminoacetophenon und erwies sich als Diphenyldihydropyrazin,

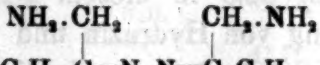


das immer von geringen Mengen des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Diphenylpyrazins begleitet war. Gabriel[2]) hat die gleiche Verbindung durch Einwirkung von einem Mol. Natron auf salzsaures Aminoacetophenon vor einiger Zeit dargestellt. Es handelt sich somit hierbei lediglich um eine Alkaliwirkung des Hydrazins, ebenso wie bei dem zweiten Körper, der aus Hydrazinsulfat oder -bichlorid und salzsaurem Aminoacetophenon nach Zusatz von Natronlauge erhalten wurde; dieser war Anhydrobisphenacylamin,



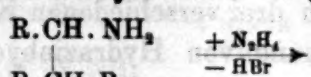
[1]) Ber. 27, 213 (1894); 28, 3167 (1895).
[2]) Ber. 41, 1133 (1908).

eine Substanz, die von Gabriel[1]) durch Einwirkung von überschüssigem Alkali auf Aminoacetophenonchlorhydrat gewonnen wurde. Den dritten Körper erhielten wir bei längerem Kochen des Chlorhydrates mit überschüssigem Hydrazinhydrat. Hierbei trat in der Tat das Hydrazin mit dem Aminoketon in Reaktion, aber nicht unter Bildung des erwarteten Hydrazons, sondern des Azins

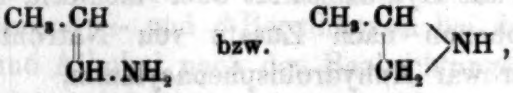


Die schwierige Trennung dieses Körpers von Diphenyldihydropyrazin, das zusammen mit Diphenylpyrazin stets in beträchtlicher Menge nebenher entstand, sowie die schlechte Ausbeute machten es aber nicht möglich, größere Mengen Azin zu Reduktionsversuchen zu bereiten.

Wir versuchten darum auf einem anderen Wege, nämlich durch Umsetzung C-halogenierter Amine mit Hydrazin, unmittelbar zu Aminohydrazinen zu gelangen nach dem Schema:



Aus β-Brompropylamin, $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$, sollte so β-Hydrazinopropylamin, $CH_3.CH(NH.NH_2).CH_2.NH_2$, entstehen. In der Tat trat Hydrazinhydrat mit bromwasserstoffsaurem β-Brompropylamin in wäßriger Lösung in Reaktion. Das gewonnene Produkt, ein dickes Öl von basischem Charakter, lieferte aber bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, die auf eine aus β-Brompropylamin unter Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoff entstandene Verbindung paßten. Der Siedepunkt der erhaltenen Base war indessen bedeutend höher, als der des von Gabriel und v. Hirsch[2]) aus β-Brompropylamin und Kalilauge erhaltenen „Isoallylamins“ bzw. C-Methyläthylenimins (Propylenimins),



und ebenfalls höher, als der der so daneben entstehenden dimolekularen Verbindung.

---

[1]) Ber. 41, 1137 (1908).

[2]) Ber. 29, 2747 (1896).

Versuche über die Einwirkung von Hydrazin auf Diphenylchloräthylamin hatten gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg. Wir gingen dabei vom Benzoinoxim aus; dieses wurde zunächst durch Reduktion in Diphenyloxäthylamin und letzteres durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das seither noch nicht beschriebene Diphenylchloräthylaminchlorhydrat übergeführt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{:}NOH \\ C_6H_5.CH.OH \end{array} \xrightarrow{+\,4H_2} \begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ C_6H_5.CH.OH \end{array} \xrightarrow{+\,PCl_5} \begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ C_6H_5.CH.Cl \end{array}.$$

Die Umwandlung der Oxy- in die zugehörige Chlorbase gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen. Läßt man direkt Phosphorpentachlorid auf Diphenyloxäthylamin einwirken, so bildet sich eine stickstofffreie Verbindung, die sich überraschenderweise als identisch erwies mit Stilbenchlorid; es wird also hierbei nicht nur die Hydroxyl-, sondern zugleich auch die Aminogruppe durch Chlor ersetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ C_6H_5.CH.OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CH.Cl \\ C_6H_5.CH.Cl \end{array}.$$

Schüttelt man dagegen eine Suspension von salzsaurem Diphenyloxäthylamin in frisch destilliertem Acetylchlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so findet glatte Umsetzung zu Diphenylchloräthylaminchlorhydrat statt. Die freie Base bildet ein farbloses, nicht erstarrendes Öl. Zur Charakterisierung wurden weiter das in verdünnter Salpetersäure schwer lösliche, prächtig krystallisierende Nitrat, sowie das aus Alkohol in langen Spießen anschießende Chloroplatinat dargestellt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid wurde endlich Monobenzoyldiphenylchloräthylamin gewonnen.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten des Diphenyloxäthylamins gegen Hydrazin näher untersucht, da nach den Beobachtungen von Freund[1]) und Stollé[2]) über die Bildung der Hydrazinodiphenylessigsäure aus Diphenylglykolsäure (Benzilsäure) auch alkoholische Hydroxylgruppen

[1]) C. Freund, „Über die Diphenylhydrazinoessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1910. Druck von M. Zöller.

[2]) Z. angew. Chem. 23, 211 (1910).

in manchen Fällen unmittelbar gegen Hydrazinogruppen austauschbar sind:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.OH \end{array} \xrightarrow[-H_2O]{+N_2H_4} \begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.NH.NH_2 \end{array}$$

Indessen blieb die Oxybase auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr völlig unverändert; selbst wasserfreies Hydrazin trat mit Diphenyloxäthylamin nicht in Reaktion.

Wir ließen nunmehr Hydrazin auf Diphenylchloräthylamin einwirken. Beim Stehen einer absolut alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Hydrazinhydrat schied sich schon in der Kälte ein prächtig krystallisierender Körper aus, der aber keine reduzierenden Eigenschaften zeigte und schon darum kein Hydrazinderivat sein konnte. Dieses geht weiter daraus hervor, daß die gleiche Verbindung auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diphenylchloräthylaminchlorhydrat beim Stehen in der Kälte erhalten wurde.

Die Analyse ergab als einfachste Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N$; die Verbindung entsteht somit aus Diphenylchloräthylamin $C_{14}H_{14}NCl$ unter Austritt von einem Mol. Salzsäure. Der Körper konnte danach eine Iminbase sein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.Cl \end{array} \xrightarrow{-HCl} \text{I.} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\quad | \quad\diagdown \\ C_6H_5.CH \quad\quad NH \\ \quad\diagup \end{array}$$

Der gleichen Bruttoformel entspricht aber auch das ungesättigte Diphenylvinylamin:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.Cl \end{array} \xrightarrow{-HCl} \text{II.} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.C.NH_2 \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5.CH \end{array}$$

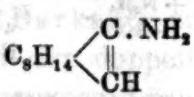
Die Substanz konnte endlich auch die doppelte Molekulargröße $C_{28}H_{26}N_2$ besitzen und Tetraphenylpiperazin darstellen, entstanden aus 2 Mol. der Chlorbase durch Austritt von 2 Mol. Salzsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.Cl \end{array} + \begin{array}{l} Cl.CH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ NH_2.CH.C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-2HCl}$$

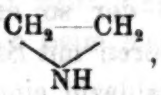
$$\text{III.} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH-NH-CH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.CH-NH-CH.C_6H_5 \end{array}$$

Nach der Bestimmung des Molekulargewichts entspricht die von uns erhaltene Base der einfachen Formel $C_{14}H_{13}N$.

Auch bildet das von J. Schmidt[1]) beschriebene bimolekulare Tetraphenylpiperazin III ein dunkelgelbes, teilweise erstarrendes Öl, ist also offenbar verschieden von obiger Base. Zwischen den beiden jetzt noch möglichen Formeln I und II konnte durch das Verhalten des Körpers gegen Permanganat entschieden werden. Duden und Macintyre[2]) haben gezeigt, daß die aus Monochlorcamphenamin entstehende Verbindung, die unzweifelhaft eine ungesättigte Base ist von der Formel

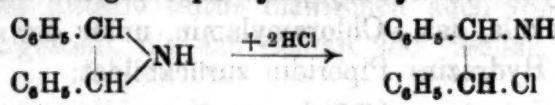


gleich anderen ungesättigten Verbindungen Permanganat sofort reduziert, während nach den Beobachtungen von Gabriel[3]) das sogenannte Vinylamin $CH_2{:}CH.NH_2$, das nach Marckwald[4]) sehr wahrscheinlich als das gesättigte cyklische Äthylenimin,



aufgefaßt werden muß, keine reduzierenden Eigenschaften besitzt.

Unsere Base zeigt nunmehr ganz das Verhalten des Äthylenimins: Permanganat wird nicht reduziert, und beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure, ja schon beim Einleiten von Salzsäuregas in die kalte ätherische Lösung, bildet sich unter Öffnung des Ringes Diphenylchloräthylaminchlorhydrat zurück:



Von der Beobachtung ausgehend, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf die Salze C-halogenierter Amine zunächst die freien Amine entstehen, letztere aber durch die alkalische Wirkung des Hydrazins ebenso, wie durch Alkali selbst, leicht weiter unter Bildung von Iminbasen bzw. ungesättigten Aminen verändert werden, versuchten wir endlich an Stelle der halogenierten Amine deren Acylderivate zu verwenden und aus den so entstehenden Acylaminohydrazinen durch Hydrolyse

[1]) Ber. **34**, 627, 3538 (1901).
[2]) Ann. Chem. **313**, 62 (1900).
[3]) Ber. **21**, 1049, 2664 (1888).
[4]) Ber. **32**, 2036 (1899); **33**, 764 (1900); **34**, 3544 (1901).

mit Säuren unter Abspaltung des Acylrestes Salze der gewünschten Aminohydrazine zu gewinnen.

Benzoyl-ε-chloramylamin, das nach den schönen Arbeiten von v. Braun[1]) über die Aufspaltung des Piperidinringes aus Benzoylpiperidin leicht erhältlich ist, sollte so mit Hydrazinhydrat zunächst in Benzoylhydrazinoamylamin übergehen und dieses mit Salzsäure in Benzoesäure und salzsaures Hydrazinoamylamin zerfallen:

$$\underset{\text{Benzoyl-ε-chlor-amylamin}}{C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.Cl} \xrightarrow[-HCl]{+N_2H_4} \underset{\text{Benzoyl-ε-hydrazino-amylamin}}{C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.NH.NH_2}$$

$$\xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5.COOH} + \underset{\text{ε-Hydrazino-amylamin}}{NH_2.[CH_2]_5.NH.NH_2}.$$

Nachdem Versuche unter Anwendung von Hydrazinhydrat nicht zum Ziel geführt hatten, wurde überschüssiges wasserfreies Hydrazin direkt mit Benzoyl-ε-chloramylamin am Rückflußkühler erhitzt. Aus der so entstandenen Lösung schied sich nach dem Neutralisieren mit Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd neben Benzaldazin eine in Äther unlösliche, hochschmelzende Benzalverbindung ab, die aber nicht das erwartete Benzalbenzoylhydrazinoamylamin, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.NH.N:CH.C_6H_5$, darstellte, sondern mit Benzalbenzhydrazid, $C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, identisch war. Es wird somit bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin die Benzoylgruppe in Form von Benzhydrazid abgespalten, während der Rest des Moleküls, das ε-Chloramylamin, unter der alkalischen Wirkung des Hydrazins Piperidin zurückbildet:

I. $\underset{\text{Benzoyl ε-chlor-amylamin}}{C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_5.Cl} \xrightarrow{+N_2H_4} \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5.CO.NH.NH_2} + \underset{\text{Chlor-amylamin}}{NH_2.[CH_2]_5.Cl}.$

II. $\underset{\text{Chlor-amylamin}}{NH_2.[CH_2]_5.Cl} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Piperidin}}{NH{<}[CH_2]_5}.$

Ob an Stelle der Chlorverbindung das weit reaktionsfähigere Benzoyl-ε-jodamylamin[2]) mit Hydrazin das gesuchte Benzoyl-ε-hydrazinoamylamin zu liefern vermag, wurde noch nicht näher untersucht.

---

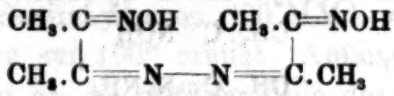
[1]) Ber. 37, 2916 (1904).

[2]) v. Braun u. Steindorff, Ber. 38, 175 (1905).

Experimentelles.

A. Diacetyl-monoxim und Hydrazin.

Isonitroso-äthyl-methyl-ketazin,



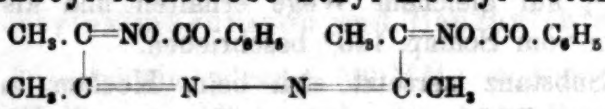
10,1 g Diacetylmonoxim [100 MM.[1])], das nach der Vorschrift von Diels und Farkaš[2]) aus Äthylmethylketon dargestellt war, wurden in der doppelten Menge Wasser gelöst und zu einer ca. 50° warmen Lösung von 7,15 g Hydrazinsulfat (55 MM.) in 180 ccm Wasser hinzugefügt. Nach kurzem Stehen schied sich ein gelber, krystallinischer Körper ab von obiger Zusammensetzung. Ausbeute: 8,3 g (berechnet 9,9 g). Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 229° (unter Zersetzung). Aus der alkalischen Lösung wird sie beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden.

0,1197 g gaben 0,2129 g CO_2 und 0,075 g H_2O.
0,2041 g gaben 51,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_{14}O_2N_4$ (198):		Gefunden:
C	48,46	48,51 %
H	7,12	7,01 „
N	28,28	28,13 „ .

Obiges Ketazin wurde inzwischen auch von Forster und Dey[3]) dargestellt, die den Schmp. 230° fanden.

Benzoyl-isonitroso-äthyl-methyl-ketazin,



3,9 g Ketazin (20 MM.) wurden in 6prozent. Kalilauge gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid (5,6 g) geschüttelt. Es schied sich sofort eine gelbe, körnige Masse aus. Ausbeute: quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wurden prächtig orangerote Schuppen erhalten vom Schmp. 215°.

[1]) MM. = Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.
[2]) Ber. 43, 1958 (1910).
[3]) Journ. Chem. Soc. 101, 2240 (1912).

0,1562 g gaben 19,8 ccm N bei 22° und 742,6 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4N_4$ (406):		Gefunden:
N	13,8	13,95 %.

Diacetyl-oxim-hydrazon,

$$CH_3.C{=}NOH$$
$$\vert$$
$$CH_3.C{=}N.NH_2$$

Eine Lösung von 10,1 g Diacetylmonoxim (100 MM.) in 20 ccm Alkohol wurde in der Kälte mit 5,0 g Hydrazinhydrat (100 MM.) versetzt und kurze Zeit gekocht. Nach einigem Stehen fiel ein reichlicher, weißer Krystallbrei aus. Die Masse wurde 3 Stunden lang sich selbst überlassen, dann abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt ist direkt rein und schmilzt scharf bei 138°. Ausbeute: 7,8 g (berechnet 11,5 g). Diacetyloximhydrazon ist löslich in Wasser (unter teilweiser Zersetzung), Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die sorgfältig getrocknete Substanz ließ sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren.

I. 0,1905 g gaben 0,2922 g CO_2 und 0,1293 g H_2O.
0,1620 g gaben 53,8 ccm N bei 24° und 748 mm.
II. 0,1258 g gaben 0,1935 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_9ON_3$ (115):	Gefunden: I.	II.
C	41,70	41,83	41,95 %
H	7,87	7,59	7,75 „
N	36,52	36,46	— „.

Auch diese Verbindung wurde inzwischen von Forster und Dey[1]) auf gleichem Wege erhalten und als Diacetylhydrazoxim vom Schmp. 140° beschrieben.

Die Substanz zersetzt sich beim Kochen in wäßriger Lösung unter Bildung des gelben Ketazins. In alkoholischer Lösung ist das Hydrazon beständig. Aus der konzentrierten natronalkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt, während es bei der Abscheidung durch Mineralsäuren sofort weiter in Isonitrosoäthylmethylketazin und Hydrazinsalz gespalten wird. Dieser Zerfall durch verdünnte Mineralsäuren verläuft aber nicht quantitativ, vielmehr wurde immer zu wenig Ketazin gefunden. Auch bei der

[1]) Journ. Chem. Soc. 101, 2238 (1912).

Oxydation mit Eisenchlorid wird das Hydrazon teilweise in das Ketazin übergeführt, während die Lösung sich rot färbt. Durch Quecksilberoxyd wird es nur langsam bei anhaltendem Kochen in alkoholischer Lösung oxydiert.

2,3 g Diacetyloximhydrazon (20 MM.) wurden im Ölbad während 3 Stunden auf 160° erhitzt. Anfangs sublimierte die Substanz unzersetzt an die kälteren Teile des Gefäßes; allmählich trat starke Ammoniakentwickelung ein, wobei sich die Masse dunkel färbte. Nach dem Erkalten wurde das Proukt in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Natron gefällt; es zeigte sich nur ein dünner, weißer Niederschlag, der wegen der geringen Menge nicht näher untersucht wurde.

o-Oxybenzal-diacetyl-oxim-hydrazon,

2,3 g Diacetyloximhydrazon (20 MM.) wurden mit der berechneten Menge Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung zusammengegeben und kurze Zeit gekocht. Es schied sich sofort ein dicker Krystallbrei ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete das Kondensationsprodukt gelbe, watteähnliche Nadeln. Schmp. 168°. Ausbeute: 1,2 g.

0,1702 g gaben 28,7 ccm N bei 20° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219):	Gefunden:
N 19,18	18,95 %.

Diacetyloximhydrazon und Benzoylchlorid.

4,6 g Diacetyloximhydrazon (40 MM.) wurden in 50 ccm 6prozent. Kalilauge gelöst und mit 14 g Benzoylchlorid (100 MM.) geschüttelt. Hierbei fiel sofort eine körnige Masse aus. Ausbeute: 14,5 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol wurden gelbe, verfilzte Nadeln erhalten, die unscharf bei 201° schmolzen.

I. 0,139 g gaben 17,7 ccm N bei 17° und 736 mm.
II. 0,1554 g gaben 19,7 ccm N bei 18° und 739 mm.

Ber. für Monobenzoylverbindung, $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219):	Ber. für Dibenzoylverbindung, $C_{18}H_{17}O_3N_3$ (323):
N 19,18	N 13,01 %.

	Gefunden:	
N	I. 14,24	II. 14,17 %.

Den Analysen zufolge liegt wahrscheinlich ein Gemisch von Mono- und Dibenzoylkörper vor. Eine reine Monobenzoylverbindung haben inzwischen Forster und Dey[1]) auf anderem Wege, durch Vereinigung von Diacetylmonoxim und Benzhydrazid, dargestellt.

Diacetyloximhydrazon und Phenylsenföl,

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}NOH \\ | \\ CH_3.C{=}N.NH.CS.NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

2,3 g Diacetyloximhydrazon (20 MM.), in wenig Alkohol gelöst, wurden mit 2,7 g Phenylsenföl (20 MM.) versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Kondensationsprodukt ab in Form gelblicher Nadeln. Ausbeute: fast quantitativ. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in den anderen Lösungsmitteln beinahe unlöslich; nur von Pyridin wird sie spielend aufgenommen. Aus viel heißem Alkohol wurden fleischrote Nadeln erhalten vom Schmp. 201°.

0,3585 g gaben 70 ccm N bei 15° und 751,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_4S$ (250):	Gefunden:
N 22,40	22,50 %.

Diacetyl-dihydrazon,

$$\begin{matrix} CH_3.C{=}N.NH_2 \\ | \\ CH_3.C{=}N.NH_2 \end{matrix}$$

(Aus Diacetylmonoxim und Hydrazinhydrat.)

10,1 g Diacetylmonoxim (100 MM.) wurden in der Kälte mit 15 g Hydrazinhydrat (300 MM.) übergossen, wobei das Oxim unter starker Wärmeentwicklung in Lösung ging. Die gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde 8 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit hatte die anfangs heftige Ammoniakentwickelung etwas nachgelassen. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Ausbeute: 7,8 g. Das Rohprodukt ist fast rein. Schmp. 157°. Aus Alkohol (Löslichkeit in der Hitze ca. 1:40) umkrystallisiert, bildete die Substanz prächtige, derbe, weiße Nadeln und zeigte dann den

[1]) Journ. Chem. Soc. 101, 2239 (1912).

von Curtius und Thun[1]) für „Dimethylbishydrazimethylen" angegebenen Schmp. 158°.

0,2473 g gaben 0,3823 g CO_2 und 0,1936 g H_2O.
0,1373 g gaben 60,6 ccm N bei 23° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}N_4$ (114):		Gefunden:
C	42,07	42,16 %
H	8,83	8,76 „
N	49,11	48,89 „ .

Kocht man Dimethylbishydrazimethylen in alkoholischer Lösung mit rotem Quecksilberoxyd, so findet alsbald Oxydation statt; gleichzeitig entwickelt sich ein eigentümlich riechendes Gas, vermutlich Dimethylacetylen.[2])

Diacetyldihydrazon entsteht auch bei längerem Kochen von Isonitrosoäthylmethylketazin mit überschüssigem Hydrazinhydrat.

Umwandlung in Dimethylaziäthan. Die alkoholische Lösung des Dimethylbishydrazimethylens (0,9 g) wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es schied sich ein gelblicher, gequollener Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, auf Ton gestrichen und getrocknet. Ausbeute: 0,7 g. Die getrocknete Verbindung ist ein graugelbes Pulver, das zur Analyse durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde. Bei der Verbrennung gibt die Substanz den Stickstoff nur sehr langsam und unvollkommen ab.

I. 0,0579 g gaben 16,34 ccm N bei 21° und 758,5 mm.
II. 0,0650 g gaben 18,0 ccm N bei 18° und 757,8 mm.
III. 0,0980 g gaben, 3 Stdn. erhitzt, 28,6 ccm N bei 20° und 749,7 mm.

	Berechnet für $C_4H_8N_2$ (82):	Gefunden: I.	II.	III.
N	34,16	31,90	31,76	32,75 % .

Der Körper ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und schmilzt oberhalb 260°. Die Substanz ist identisch mit dem von Curtius und Thun[3]) aus äquimolekularen Mengen Diacetyl und Hydrazinhydrat dargestellten Dimethylaziäthan.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 174 (1891).

[2]) Vgl. dazu die analoge Bildung von Tolan aus Diphenylbishydrazimethylen; Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 186 (1891).

[3]) Dies. Journ. [2] 44, 175 (1891).

Dibenzal-diacetyl-dihydrazon,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N.N{=}CH.C_6H_5 \\ | \\ CH_3.C{=}N.N{=}CH.C_6H_5 \end{array}$$

1,14 g Diacetyldihydrazon (10 MM.) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und in der Wärme mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich lange, gelbe Nadeln aus, die abgesaugt und getrocknet bei 120° schmolzen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz eine watteähnliche Masse von feinen, verfilzten Nädelchen.

0,1388 g gaben 23,95 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4$ (290):	Gefunden:
N 19,31	19,51 %.

Di-o-oxybenzal-diacetyl-dihydrazon,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N.N{=}CH.C_6H_4.OH \\ | \\ CH_3.C{=}N.N{=}CH.C_6H_4.OH \end{array}$$

Schied sich analog obiger Dibenzalverbindung aus der warmen konzentrierten alkoholischen Lösung des Dihydrazons nach Zusatz der berechneten Menge Salicylaldehyd beim Erkalten in gelben, verfilzten Nädelchen ab. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol: 245°.

0,0861 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_4$ (322):	Gefunden:
N 17,40	17,59 %.

B. Benzil-monoxim und Hydrazin.

Benzil-oxim-hydrazon,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5.C{=}N.NH_2 \end{array}$$

2,3 g rohes β-Benzilmonoxim[1]) vom Schmp. 80° (10 MM.) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 0,5 g Hydrazinhydrat (10 MM.) versetzt und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterblieb eine farblose, amorphe Masse, die jedoch nach 24stündigem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute ca. 2 g. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Natronlauge. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wurden farblose, derbe Prismen erhalten, die bei 167—168° unzersetzt schmolzen.

0,2412 g gaben 38,15 ccm N bei 20° und 748,8 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3$ (239):	Gefunden:
N 17,58	17,72 %.

[1]) Auwers u. V. Meyer, Ber. 22, 543 (1889).

Die Verbindung wurde auf gleichem Wege inzwischen auch von Forster und Dey[1]) dargestellt und als Benzilhydrazoxim (Schmp. 170°) beschrieben.

Reduktion zu *meso*-Diphenyläthylendiamin. 14,3 g Benziloximhydrazon (60 MM.) wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, in die Lösung 660 g $2^1/_2$prozent. Natriumamalgam eingetragen und die Mischung ca. 12 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Amalgam verbraucht war. Hierauf wurde ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei ein milchiger Niederschlag entstand, der sofort ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und der Äther abdestilliert; dabei blieb ein dickes Öl zurück, das nicht erstarrte, aber beim Stehen an der Luft sich oberflächlich mit einem dünnen Häutchen überzog (Bildung des Carbaminates). Besser bereitet man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockene ätherische Lösung des entstandenen Diphenyläthylendiamins zunächst dessen salzsaures Salz und zerlegt letzteres in konzentrierter wäßriger Lösung durch einen reichlichen Überschuß von 50prozent. Kalilauge. Dabei fällt die Base unmittelbar in schönen, glänzenden Krystallen aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und krystallisiert nach dem Trocknen aus Ligroin um. Schmp. 120°.

0,1520 g gaben 0,4404 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.
0,1611 g gaben 18,55 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$ (212):		Gefunden:
C	79,21	79,02 %
H	7,58	7,75 „
N	13,21	13,33 „ .

Die Verbindung ist identisch mit dem bereits mehrfach beschriebenen *meso*-Diphenyläthylendiamin.[2]) Sie wurde zur Identifizierung in das bekannte salzsaure Salz (Schmelzpunkt über 270°) übergeführt; weiter wurden dargestellt das Pikrat (Schmp. 225°) sowie durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base das Carbaminat (Schmp. 105°).

Benzilhydrazon und Hydroxylamin.

2,3 g Benzilhydrazon (Benzoylphenylhydrazimethylen)[3]) (10 MM.) wurden in Alkohol gelöst und mit 0,69 g Hydroxylaminchlorhydrat (10 MM.) am Rückflußkühler gekocht. Allmählich fiel ein gelber, körniger Niederschlag aus, der sich beim Erkalten der Lösung noch vermehrte. Er wurde abfiltriert und

[1]) Journ. Chem. Soc. **101**, 2237 (1912).
[2]) Müller u. Limpricht, Ann. Chem. **111**, 140(1859); Grossmann, Ber. **22**, 2298 (1881); Japp u. Moir, Journ. Chem. Soc. **77**, 644 (1900).
[3]) Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] **44**, 176 (1891).

erwies sich nach dem Trocknen als völlig unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Pyridin und Nitrobenzol. Aus Pyridin umkrystallisiert, bildete er ein amorphes, gelbes Pulver, das bis 280° noch nicht schmolz. Die Verbindung ist somit total verschieden von dem früher beschriebenen Benziloximhydrazon. Die Analysen ergaben Zahlen, die annähernd auf die Formel $C_{24}H_{17}ON_3$ stimmten; ein Einblick in die Konstitution der Verbindung läßt sich hieraus nicht gewinnen.

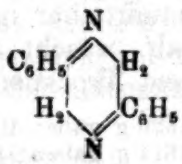
0,2678 g gaben 0,7731 g CO_2 und 0,1211 g H_2O.
0,1965 g gaben 19,1 ccm N bei 18° und 768 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{17}ON_3$ (363):		Gefunden:
C	79,31	78,88 %
H	4,72	5,07 „
N	11,57	11,30 „ .

Bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin (Hydrochlorid und Natriumalkoholat) auf Benzilhydrazon schied sich nach längerem Kochen in alkoholischer Lösung beim Erkalten die unveränderte Substanz wieder ab.

C. Amino-acetophenon-chlorhydrat und Hydrazin.

I. Diphenyl-dihydro-pyrazin,



3,4 g salzsaures Aminoacetophenon (20 MM.), das nach dem Verfahren von Rupe[1]) dargestellt war, wurden in 10 ccm destilliertem Wasser gelöst und eine wäßrige Lösung von 2 g Hydrazinhydrat (40 MM.) hinzugegeben. Unter starker Rotfärbung schied sich allmählich ein Niederschlag ab in glänzenden, roten Schüppchen. Ausbeute: 1,6 g. Das Rohprodukt schmolz bei 181—185°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde in Übereinstimmung mit den Angaben von Gabriel[2]) ein niedrigerer Schmp. von 167—168° gefunden.

0,1092 g gaben 0,3285 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.
0,1870 g gaben 20,1 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$ (234):		Gefunden:
C	82,01	82,05 %
H	6,02	5,79 „
N	11,97	12,16 „ .

Die Substanz löste sich in Eisessig mit roter Farbe, in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe auf. Bei der Oxydation der roten Lösung in Eisessig mit Brom oder Salpetersäure entstand farbloses Diphenylpyrazin vom Schmp. 194°.

[1]) Ber. 28, 254 (1895). [2]) Ber. 41, 1133 (1908).

II. Anhydro-bisphenacylamin, $\begin{matrix} NH_2.C.CO.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5.C.CH_2.NH_2 \end{matrix}$.

3,4 g salzsaures Aminoacetophenon (20 MM.) wurden in 20 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 2,1 g Hydrazinbichlorid (40 MM.) in 20 ccm Wasser versetzt. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge schied sich allmählich ein gelber Niederschlag (1,8 g) ab, der nach 24stündigem Stehen in verkorkter Flasche abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen kurzen, gelblichen Prismen schmolzen bei 130°, oberhalb dieser Temperatur wurde die Schmelze wieder fest, um sich dann bei 179—180° unter Gasentwickelung zu zersetzen. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des von Gabriel[1]) beschriebenen Anhydrobisphenacylamins.

0,1888 g gaben 18,3 ccm N bei 19° und 761,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$ (252):		Gefunden:
N	11,11	11,11 % .

Zur weiteren Kontrolle wurden noch das Nitrat dargestellt, sowie die Bisanhydrobase, $C_{16}H_{14}N_2$, vom Schmp. 178—179°.

III. Amino-acetophenon-azin, $\begin{matrix} NH_2.CH_2 & & CH_2.NH_2 \\ | & & | \\ C_6H_5.C{=}N{-}N{=}C & & .C_6H_5 \end{matrix}$.

5,1 g salzsaures Aminoacetophenon (30 MM.) wurden in der Kälte mit 25 g Hydrazinhydrat übergossen und sofort ca. 1 Stunde lang am Rückflußkühler lebhaft gekocht. Dann wurde erkalten lassen, mit Wasser versetzt, von etwas gebildetem Diphenyldihydropyrazin abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine gelb gefärbte, schmierige Masse, die jedoch nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde zur Entfernung des auskrystallisierten Hydrazinchlorids mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 157°. Ausbeute: 1,2 g. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Benzol umkrystallisiert, wobei sich aber der Schmelzpunkt nicht änderte.

0,1588 g gaben 0,4113 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,0691 g gaben 12,2 ccm N bei 16° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4$ (266):		Gefunden:
C	72,12	72,28 %
H	6,82	5,03 „ [2])
N	21,05	20,50 „ .

[1]) Ber. 41, 1137 (1908).

[2]) Das Minus an Wasserstoff ist darauf zurückzuführen, daß nach beendigter Verbrennung beim Verdrängen des Sauerstoffs durch Luft und

D. β-Brom-propylamin-bromhydrat und Hydrazin.

30,7 g β-Brompropylaminbromhydrat (150 MM.), das nach dem Verfahren von Uedink[1]) durch Erhitzen von Allylsenföl mit rauchender Bromwasserstoffsäure gewonnen war, wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 20 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Hydrazinhydrat versetzt. Nach längerem Digerieren auf dem Wasserbad wurde filtriert und die klare, hellgelbe Lösung im Vakuum eingedampft. Es blieb eine dicke, ölige Flüssigkeit zurück. Um das überschüssige Hydrazin zu entfernen, wurde von neuem mit Wasser aufgenommen, schwach angesäuert und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Von dem gebildeten Benzaldazin wurde abfiltriert und das Filtrat nochmals im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, dann mit viel fester Pottasche versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl. Die Ausbeute betrug nur 3,3 g. Bei dem Versuch, eine Probe des Öles unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, trat lebhafte Zersetzung unter Stickstoffentwickelung ein. Die Destillation wurde darum unter vermindertem Druck vorgenommen, wobei ein hellgefärbtes Produkt überging, während das Thermometer bis 150° stieg; bei dieser Temperatur zersetzte sich der Rest plötzlich unter Bildung von braunen Dämpfen. Der zwischen 130—140° überdestillierte Anteil wurde analysiert. Die Substanz enthielt bedeutend weniger Stickstoff, als sich für das erwartete β-Hydrazinopropylamin berechnet.

0,0922 g gaben 19,7 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_3H_{11}N_3$ (89):		Gefunden:
N	47,17	24,35 %.

Die gefundenen Zahlen passen aber gut auf eine Verbindung C_3H_7N, für die sich 24,55 Proz. N berechnen. Diese Zusammensetzung kommt dem bereits bekannten Isoallylamin[2]) bzw. Propylenimin (Siedepunkt 66—67°) zu, mit dem indessen obige Substanz wegen ihres bedeutend höheren Siedepunktes nicht identisch ist. Die Verbindung ist aber auch verschieden von dem gleichfalls niedriger siedenden bimolekularen Polymeren des Propylenimins[3]), $C_6H_{14}N_2$ (Siedep. 143—145°).

Die Base lieferte keine Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Phenylsenföl, trat aber mit Benzoylchlorid zu einer

---

beim Übertreiben des in der Röhre zurückgebliebenen Wassers diese zersprang.

[1]) Ber. 32, 967 (1899).

[2]) Gabriel u. v. Hirsch, Ber. 29, 2747 (1896).

[3]) Ebenda S. 2751.

Benzoylverbindung zusammen, die indessen selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisierte. Auch das salzsaure Salz, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung der Base gewonnen, bildete einen nicht erstarrenden Sirup; ebenso erfolglos blieben Versuche, mit Pikrinsäure, Chlorsäure oder Platinchlorwasserstoffsäure krystallisierende Derivate darzustellen.

E. Diphenyl-oxäthylamin und Phosphorpentachlorid.

I. Stilbenchlorid. 4,26 g Diphenyloxäthylamin (20 MM.), das nach der Vorschrift von H. Goldschmidt und Polonowska[1]) aus Benzoinoxim durch Reduktion dargestellt war, wurden allmählich in 17 g Phosphorpentachlorid (80 MM.) eingetragen, wobei jedesmal heftige Reaktion erfolgte, so daß mit Eis gekühlt werden mußte. Die entstandene braune Masse wurde bis zur Verflüssigung auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die braune Lösung mit Eiswasser behandelt und der zurückbleibende amorphe Körper in absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten lange, prächtige Nadeln aus vom Schmp. 190—192°. Ausbeute an Rohprodukt: 2,6 g. Die Substanz war stickstofffrei und zeigte alle Eigenschaften des Stilbenchlorids.

Zur weiteren Identifizierung wurde dasselbe nach Fittig[2]) durch alkoholisches Kali in Tolan vom Schmp. 60° übergeführt.

II. Diphenyl-chloräthylamin-chlorhydrat,

$$C_6H_5.CH.NH_2,HCl$$
$$C_6H_5.CH.Cl$$

5,8 g salzsaures Diphenyloxäthylamin, das durch Abdampfen einer salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbad gewonnen und sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet war, wurden in 80 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid aufgeschwemmt und portionsweise unter Schütteln mit 6 g Phosphorpentachlorid versetzt.[3]) Dabei löste sich das Salz nicht auf, sondern das Chlorierungsprodukt schied sich direkt als dicker Krystallbrei ab. Nach dem Eintragen des Pentachlorids wurde $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen, dann rasch abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute betrug 6,2 g. Schmp. 233° unter Zersetzung.

---

[1]) Ber. 20, 492 (1887).
[2]) Ann. Chem. 168, 74 Anm. (1873).
[3]) Vgl. dazu die Umwandlung von l-Serinmethylesterchlorhydrat in l-α-Amino-β-chlorpropionsäuremethylester, E. Fischer u. Raske, Ber. 40, 3719 (1907).

0,3380 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 753,5 mm.
0,0464 g gaben 0,0498 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NCl_2$ (268):		Gefunden:
N	5,22	5,23 %
Cl	26,45	26,54 „ .

Diphenylchloräthylaminchlorhydrat bildet ein weißes, lockeres, leichtes Pulver und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Diphenylchloräthylamin. 2,7 g obigen salzsauren Salzes (10 MM.) wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 7 ccm 10prozent. Natronlauge versetzt. Es entstand eine milchige Fällung, die sofort ausgeäthert wurde. Der ätherische Auszug wurde ohne vorheriges Trocknen durch ein doppeltes Filter filtriert und im Vakuum eingedunstet. Dabei blieb die freie Base als dickes, farb- und geruchloses Öl zurück, das selbst nach 14tägigem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

Das Platinchloriddoppelsalz scheidet sich aus einer Lösung der Base in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ab und bildet, aus heißem Wasser umkristallisiert, schöne, tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 204°. Noch schöner erhält man es durch Umkristallisieren aus Alkohol, woraus es in langen Spießen anschießt. Das gleiche Salz wurde auch aus dem oben beschriebenen Chlorhydrat erhalten.

0,1633 g gaben 0,0367 g Pt.

Ber. für $(C_{14}H_{15}NCl_2)_2PtCl_4$ (872,6):		Gefunden:
Pt	22,33	22,47 %.

Das Nitrat ist in Wasser recht schwer löslich; man erhält es durch Fällen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrates mit überschüssiger Salpetersäure. Aus heißem Wasser umkristallisiert, bildet das Salz weiße, große Tafeln von starkem Oberflächenglanz. Schmp. 185°.

Benzoyl-diphenyl-chloräthylamin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH.Cl \end{array}$$

2,7 g salzsaures Diphenylchloräthylamin (10 MM.) wurden nach der von Franzen[1]) zur Acylierung von Aminen angegebenen Methode in 100 ccm trockenem Benzol suspendiert, mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzoylchlorid (2 g) versetzt und so lange am Rückflußkühler gekocht, bis keine Salzsäure mehr entwich, wozu 10 Stunden erforderlich waren. Während der Zeit löste sich das Amin vollständig auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Benzoylverbindung

[1]) Ber. 42, 2465 (1909).

direkt in reiner Form ab. Schmp. 195°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich.

0,4250 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 760,4 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}ONCl$ (335,6):		Gefunden:
N	4,17	4,20 %.

F. Diphenyl-chloräthylamin-chlorhydrat und Hydrazin.

Diphenyl-äthylen-imin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ | \\ C_6H_5.CH \end{matrix}\!\!>\!NH$.

2,7 g salzsaures Diphenylchloräthylamin (10 MM.) wurden direkt mit dem Dreifachen der berechneten Menge wasserfreiem Hydrazin[1]) versetzt. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler wurde erkalten lassen und mit Wasser versetzt. Es schied sich ein öliger Körper ab, der aber nach einigem Stehen kristallinisch erstarrte. Ausbeute: 1,9 g. Die Substanz wurde aus 50prozent. Alkohol umkristallisiert und bildete dann prächtige, lange, weiße Nadeln, die bei 83° schmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die wäßrig-alkoholische Lösung reduziert Permanganat nicht.

0,1336 g gaben 0,4224 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.
0,2617 g gaben 16,8 ccm N bei 18° und 761 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N$ (195):		Gefunden:
C	86,11	86,23 %
H	6,71	7,02 „
N	7,18	7,39 „ .

0,1464 g gaben in 15,75 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,24°.

	Berechnet:	Gefunden:
M	195	197

Läßt man eine absolut alkoholische Lösung des Diphenylchloräthylaminchlorhydrats mit der für ein Mol. berechneten Menge Hydrazinhydrat in der Kälte stehen, so scheidet sich bald Hydrazinchlorid in langen Nadeln aus; versetzt man nach einiger Zeit mit Wasser, so gehen die ausgeschiedenen Kristalle wieder in Lösung, während von neuem ein weißer Niederschlag ausfällt, der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 83° schmolz und alle Eigenschaften des Diphenyläthylenimins zeigte. Die Ausbeute ist recht befriedigend.

2,7 g salzsaures Diphenylchloräthylamin (10 MM.) wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 2 g Kali in 20 ccm Alkohol versetzt, wobei sich sogleich Chlorkalium ausschied. Von diesem wurde nach einiger Zeit abfiltriert und das Filtrat in Wasser gegossen. Die hierdurch entstehende anfangs milchige Fällung war nach

[1]) Dargestellt nach Raschig, Ber. 43, 1927 (1910).

24 Stunden in feine Nadeln umgewandelt, die den Schmelzpunkt (83°) des Diphenyläthylenimins zeigten, während am Boden der Flasche sich Öltropfen abgesetzt hatten, die anscheinend aus der freien Chlorbase bestanden. Ausbeute an Imin: 0,85 g.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Imins mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet sich ein Platinchloriddoppelsalz, das aus der Lösung in langen Spießen anschießt und bei 204° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß das Salz identisch ist mit dem Chloroplatinat des Diphenylchloräthylamins.

0,1150 g gaben 0,0254 g Pt.

Ber. für $(C_{14}H_{15}NCl_2)_2PtCl_4$ (872,6):	Gefunden:
Pt 22,33	22,09 %.

In gleicher Weise wurden sowohl beim Eindampfen des Imins mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad als auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung Salze erhalten, die mit Diphenylchloräthylaminchlorhydrat identisch waren.

G. Benzoyl-ε-chloramylamin und Hydrazin.

6,75 g Benzoyl-ε-chloramylamin (30 MM.), das nach v. Braun[1]) aus Benzoylpiperidin dargestellt war, und 2,88 g wasserfreies Hydrazin (90 MM.) wurden am Rückflußkühler gekocht, bis alles gelöst war; dann wurde in Wasser gegossen, von harzigen Nebenprodukten abfiltriert und bis zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins im Vakuum stehen gelassen. Der Rückstand bildete eine ölige Masse. Sie wurde mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd erschöpfend ausgeschüttelt. Bei der Behandlung des Produkts mit Äther ging Benzaldazin in Lösung, während ein großer Teil darin unlöslich war. Dieser wurde abfiltriert, getrocknet und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen langen, weißen Nadeln erwiesen sich als völlig identisch mit Benzalbenzhydrazid.[2]) Schmp. 204°.

0,2536 g gaben 28,5 ccm N bei 19° und 750,3 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$ (224):	Gefunden:
N 12,50	12,69 %.

Das Filtrat vom Gemenge der beiden Benzalverbindungen wurde im Vakuum eingedampft, wobei ein dickes, gelbes Öl zurückblieb. Die wäßrige Lösung desselben reduzierte stark Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung, gab aber keine Kondensationsprodukte mit Aldehyden oder Phenylsenföl. Beim Übersättigen mit Natronlauge machte sich der charakteristische Geruch nach Piperidin bemerkbar.

---

[1]) Ber. 37, 2916 (1904).

[2]) Curtius u. Struve, dies. Journ. [2] 50, 301 (1894).